

И.М. Яшин, И.И. Васенев, В.А. Раскатов

Лабораторный практикум по методам экологических исследований



Москва 2014

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Российский государственный аграрный университет –
МСХА им. К.А. Тимирязева
Кафедра экологии

И.М. Яшин, И.И. Васенев, В.А. Раскатов

Лабораторный практикум по методам экологических исследований

Под общей редакцией И.М. Яшина

Учебное пособие

Москва
Издательство РГАУ-МСХА 2014

ББК 40.35
УДК 631.417:631.421.3:541.49:551.48
В 62

И.М. Яшин, И.И. Васенев, В.А. Раскатов.

Лабораторный практикум по методам экологических исследований.

Учеб. пособие / И.М. Яшин, И.И. Васенев, В.А. Раскатов.

Под ред. И.М. Яшина. М.: РГАУ-МСХА. 2014. – 199 с.

И.М. Яшин – введение, заключение, гл.1-7; И.И. Васенев – заключение, гл. 3 в соавторстве с И.М. Яшиным; В.А. Раскатов – гл.4 и библиография в соавторстве с И.М. Яшиным.

Ведущее место в учебном пособии отводится оценке миграции и фракционированию различных соединений (в т.ч. и экотоксикантов) с помощью хроматографического анализа на различных сорбентах (синтетических ионообменных смолах, оксиде алюминия и угле). В этой связи обсуждаются теоретические и практические аспекты метода сорбционных лизиметров. Это позволяет осуществлять контроль (экологический мониторинг – фоновый, оперативный, региональный) за экологической ситуацией в различных ландшафтах. Обсуждаются теоретические и практические аспекты метода хроматографии, реакции ионного обмена, комплексообразования, диффузии и осадкообразования. Рассматриваются особенности метода сорбционных лизиметров, сорбционные методы защиты компонентов Биосферы и математическое моделирование процесса трансформации растительных остатков на поверхности почвы. Полученная информация тесно связана с экологической безопасностью продукции растениеводства, природных вод, воздуха и почвенного покрова. Подобные сведения важны для оценки качества жизни людей.

Самостоятельное выполнение ряда лабораторных работ и решение специальных задач позволит студентам более полно и точно оценивать современную устойчивость и состояние экосистем, химическое загрязнение почв и продуктов растениеводства.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (инициативный № 02-04-48791, экспедиционный № 02-04-63043 – руководитель проф. И.М. Яшин) и частично по грантам РФФИ - № 11-04-01376 и Правительства России № 11.634.31.0079; руководитель – проф. И.И. Васенев.

Адресовано бакалаврам, магистрам, аспирантам ВУЗов естественнонаучного профиля – почвоведом, экологам, лесоводам, геохимикам, географам, геологам и агрономам.

Рецензент – профессор РГАУ-МСХА В.И. Савич.

На обложке – деградация черноземов Среднего Поволжья тесно связана с эрозией и пульсацией в их профилях легкорастворимых солей; ионы натрия вызывают щелочной гидролиз гуминовых соединений почвы, вынос и перераспределение в профиле гуматов и фульватов натрия в период дождей: так образуются черноземы солонцеватые; на снимке Яшина И.М. (27.06.2012) – коренной берег р. Большой Колышлей – вблизи д. Марфино (учхоз «Муммовское» Аткарского района Саратовской области).

ISBN

© Яшин И.М., Васенев И.И.,
Раскатов В.А., 2014
© Яшин И.М., общая редакция, 2014
© ФГБОУ ВПО РГАУ-МСХА
имени К.А. Тимирязева, 2014
© Издательство РГАУ-МСХА, 2014.

Оглавление

	Введение	6
Глава 1.	Теория и методология исследования сорбционно - десорбционных взаимодействий	9
1.1.	Типы изотерм сорбции и их интерпретация	9
1.2.	Свойства поверхностно-активных веществ	10
1.3.	Хроматографический анализ сложных смесей	13
1.4.	Природные минеральные сорбенты	17
1.5.	Реакции ионного обмена в системе сорбент – водный раствор	19
Глава 2.	Лабораторные работы по курсу МЭИ.....	25
Работа 1	Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью сорбции на ионитах	25
Тема 1.	Разделение смеси ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на катионите КУ-2 ...	28
Тема 2.	Определение ПОЕ смолы КУ-2 в H^+ - форме в динамике..	29
Тема 3.	Определение обменной способности ионита в статических условиях	32
Работа 2	Фракционирование катионов (в т.ч. и ионов тяжёлых металлов) на оксиде алюминия.....	33
2.1.	Задача: Нахождение массовой доли валовой формы Mn (%) в почве	35
2.2.	Анализ раствора смеси катионов в присутствии анионов Cl^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-}	36
Работа 3	Очистка и выделение свободных органических кислот на ионитах	37
3.1.	Методика регенерации ионообменных синтетических смол	39
Работа 4	Изучение сорбции органической кислоты из водного раствора на активированном угле	40
4.1.	Единицы концентрации веществ в системе СИ	44
Работа 5	Изучение сорбционного равновесия (кинетики сорбции) из водных растворов алифатических карбоновых кислот на активированном угле кондуктометрическим методом..	45
Глава 3	Математическая обработка результатов химических анализов	48
Глава 4	От теории сорбции и хроматографии к практике экологических исследований	51
4.1.	Особенности метода и конструкции сорбционных лизиметров	51
4.2.	Краткая физико-химическая характеристика сорбентов, используемых в сорбционных лизиметрах	56
4.3.	Оценка сорбционно-десорбционных параметров	59
4.4.	Технология подготовки сорбционных лизиметров и их установка в профиле почвы	61

4.5.	Схема, методы аналитической обработки сорбентов и анализ компонентов ВОВ в элюатах	64
4.6.	Методика оценки параметров абиогенной миграции водорастворимых органических веществ в почве	69
Глава 5	Применение метода сорбционных лизиметров для диагностики почвенно-геохимических барьеров	81
5.1.	Общие положения	81
5.2.	Краткая характеристика барьеров миграции	82
5.3.	Условия и процессы деградации барьеров миграции.....	88
5.4.	Оформление и анализ результатов почвенно-экологических исследований	95
5.5.	Экспериментальное и математическое моделирование процессов трансформации растительного опада с помощью метода сорбционных лизиметров.....	99
Глава 6	Сорбционные методы защиты компонентов биосферы и экологическая безопасность	114
6.1.	Общие сведения	114
6.2.	Критерии оценки экологической ситуации в бассейне реки Северной Двины	114
6.3.	Технологии глубокой очистки природной воды (очистка питьевой воды для населения).....	120
Глава 7	Информация для подготовки курсовой работы и сдачи экзамена по МЭИ	124
7.1.	Условия задач по курсу «Методы экологических исследований»	124
7.2.	Тестовые задания по курсу «Методы экологических исследований»	132
7.3.	Вопросы к экзаменационным билетам по курсу «Методы экологических исследований»	149
7.4.	Вопросы для самоконтроля.....	154
7.5.	Решение задач и ответы	158
Глава 8	Лабораторные физико-химические методы.....	165
8.1.	Аналитические методы диагностики агрегатных состояний и форм миграции веществ.....	165
8.2.	Физико-химические методы.....	170
8.3.	Моделирование почвенно-экологических процессов...	180
8.3.1.	Экспериментальное моделирование.....	181
8.3.2.	Моделирование процессов биогенной миграции.....	188
	Заключение	197
	Библиография	199

Введение

Настоящий лабораторный практикум издается в соответствии с рабочей программой курса «Методы экологических исследований» (МЭИ) 3-го поколения. Программа дисциплины МЭИ подготовлена профессорами кафедры экологии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева — Яшиным И.М., Васеневым И.И. и доцентом Раскатовым В.А. Теоретический курс МЭИ был издан еще в 2000 году с грифом Департамента образования Минсельхозпрода России; авторы - Яшина И.М., Шишов Л.Л., Раскатов В.А. В настоящее время оно переработано и готово к изданию. Авторы учебного пособия по МЭИ преподают те или иные разделы курса МЭИ студентам-экологам, бакалаврам, магистрам и аспирантам факультета почвоведения, агрохимии и экологии с 1995 г., проводят с ними лабораторные, практические занятия; теоретическая часть курса МЭИ (в той или иной мере) закрепляется на летней выездной учебной практике по экологии.

Цель практикума: овладение обучающимися методами экологического контроля (мониторинга) за состоянием, динамикой и загрязнением аграрных и иных ландшафтов с помощью методов мониторинга и передвижных экологических лабораторий.

С организацией специализированной агроэкологической лаборатории (LAMP) при кафедре экологии в 2012 году возможности выполнения мониторинга за загрязнением почв, воды и атмосферного воздуха в лесных, лесопарковых и аграрных экосистемах заметно улучшились. К этим работам привлекаются аспиранты, магистры и докторанты. Исследования проводятся как по гранту Правительства России № 11.G.34.31.0079, так и РФФИ № 11-04-01376; руководитель – профессор И.И. Васенев.

Практикум включает серию лабораторных опытов, имеющих экологическую направленность. С их помощью можно изучить ту или иную реакцию взаимодействия, тот или иной процесс. Например, в книге рассматриваются лабораторные работы, в которых изучаются кинетика, статика и динамика сорбции веществ почвенных растворов; проводится фракционирование сложных по составу органических соединений; изучаются реакции ионного обмена и разделения смеси ионов на колонках с сорбентами; выделяются свободные от катионов низкомолекулярные органические кислоты; определяется полная обменная емкость сорбентов (что очень важно при подготовке к опытам сорбционных лизиметров). Студенты и научные сотрудники должны четко усвоить, что при интенсивных и глобальных антропогенных нагрузках *важно не только точно определить источники и концентрации тех или иных экотоксикантов в жидкой, газообразной и твердой фазах, но и уметь диагностировать их динамику в ландшафтах, оценивать параметры миграции, трансформацию веществ на почвенно-геохимических барьерах, знать движущие силы миграции, а также составлять прогноз развития экологической ситуации на перспективу.* Выполнение подобных работ, включающих также и *решение специальных задач*, поможет студентам более объективно и правильно оценивать современную устойчивость и состояние ландшафтов, зависящих как от нативных почвенно-экологических процес-

сов, так и от масштаба современных антропогенных воздействий, имеющих нередко глобальный характер.

Большое внимание отводится сорбционно-десорбционным взаимодействиям органических веществ с компонентами почвы. Сорбционные явления очень широко распространены в ландшафтах, почвах и природных водах (дóнных осадках) и эсту́ариях рек, впадающих в моря и океаны. Так, например, в Архангельской области, в урочищах зандровых равнин, интенсивно развита водная миграция низкомолекулярных органических веществ (НОВ) с ярко выраженными кислотными и комплексообразующими свойствами. Песчано-галечные почвы (подзолы, подбуры и глееподзолы), флювиогляциальные и древнеаллювиальные отложения слабо сорбируют мигрируемые компоненты НОВ, которые активно проникают в природные воды, обуславливая их интенсивно бурый цвет. Подобная окраска вод еще больше усиливается за счет мобилизации в раствор из труднорастворимых минеральных соединений почв и пород ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} , образующих с полифенолами НОВ темно-бурые истинные и коллоидные водные растворы. В этой связи при гидрохимической оценке качества поверхностных природных вод таёжных ландшафтов необходимо знать состав и свойства компонентов водорастворимых органических веществ (ВОВ). С экологической точки зрения большой интерес представляет информация о роли НОВ в эволюции биоты северных ландшафтов, жизни людей и влиянии этих веществ на самоочищение почвенного покрова и экосистем от различных загрязнителей, в частности, на барьерах миграции. Отметим, что почвенно-геохимические барьеры в таёжных ландшафтах Европейского Севера функционируют в условиях длительного переувлажнения и переохлаждения при активной диффузии веществ в глеевых горизонтах. Так, в песчаных подзолах можно выделить два сорбционных физико-химических барьера: органо-генный (лесная подстилка) и органно-минеральный - гор. $V_{f(h)}$. Изыскания, проводимые авторами, в частности в Карелии, на Соловецком архипелаге и в ландшафтах Архангельской области (1978-2004 гг.), в том числе и по программе РФФИ (Российского фонда фундаментальных исследований в 2002-2004 гг. – руководитель Яшин И.М.), что при промышленных рубках лесов, как правило, уничтожается не только биогенный, но и органо-генный барьеры. Остающийся в подзолах органно-минеральный барьер — гор. $V_{f(h)}$ — в современный период претерпевает пока мозаичную трансформацию $Fe(OH)_3$ и сорбированных здесь фульвокислот (ФК), тяжелых металлов (ТМ), превращаясь постепенно в гор. G. При дальнейшем разрушении иллювиально-железистого горизонта экотоксиканты (в частности, ТМ) быстро попадают в грунтовые, речные воды, а также родники в форме комплексных и хелатных мигрантов. Поэтому рубки леса на борových террасах северных рек давно запрещены. Изучение природных сорбентов — как барьеров миграции — является жизненно важной экологической проблемой при мониторинге ландшафтов тайги. При этом в качестве фоновых стационаров специалисты кафедры экологии используют заповедники, например, ЦЛГПБЗ в Тверской и «Малые Корелы» в Архангельской областях.

Вообще сорбенты находят очень широкое применение в науке и практике: при глубокой очистке природных и сточных вод, в медицине, фармакологии, при утилизации осадков сточных вод, разделении и фракционировании сложных по составу веществ (выделении индивидуальных компонентов), в парфюмерии, виноделии, удалении солей, рекультивации почв, например, в агропромышленном комплексе, гетерогенном катализе, очистке воздуха (например, в противогазах и фильтрах комплексной очистки стоков на предприятиях). Наиболее эффективно сорбенты используются при хроматографическом анализе (в колонках при свободной фильтрации растворов по слою сорбента) сложных смесей веществ. Уместно заметить, что почвы, в известной мере, также можно рассматривать как полифункциональные природные хроматографические колонки. При промывном водном режиме в почвах тайги в них осуществляются сорбция, вытеснение (десорбция), фракционирование сложных смесей веществ и последующее перераспределение наименее сорбируемых мигрантов по генетическим горизонтам. Так формируется природная хроматограмма веществ в профиле почвы. Мигранты закрепляются на почвенной матрице. Грунтовых вод достигают, как правило, низкомолекулярные органоминеральные комплексные соединения, способные к дальней миграции в морские и океанические бассейны Земли.

Не менее актуальным является мониторинг за состоянием экотоксикантов в агроландшафтах. Именно здесь наблюдается взаимодействие самых различных по химическому составу и свойствам веществ антропогенного генезиса (удобрений, мелиорантов, продуктов трансформации органогенных субстратов – опилок, окорки, сапропелей) и природных соединений почв, почвообразующих пород. Этому вопросу посвящен специальный раздел книги, связанный с моделированием указанных выше процессов. Отмеченные взаимодействия протекают при активном участии продуктов жизнедеятельности почвенной биоты. Поэтому рассмотрение механизмов подобных реакций весьма актуально с физико-химической и экологической точек зрения. Математическое моделирование, основанное на фактических экспериментальных данных авторов, позволяет глубже понять данные процессы.

Простые по постановке лабораторные экологические опыты как раз и призваны выявить особенности взаимодействия веществ при их сорбции, миграции и прераспределении по слою сорбента (поглотителя) в лабораторном эксперименте или в почвенном профиле. Подобная информация поможет в дальнейшем углубить понимание сложных процессов, протекающих в почвах и агроэкосистемах при внесении удобрений и мелиорантов.

Выражаем признательность рецензенту — профессору В.И Савичу за обстоятельный анализ материала учебного пособия, высказанные ценные замечания и творческие дискуссии.

Предложения по улучшению книги просим присылать по адресу: www.ivan.yashin2012@gmail.ru

Научный редактор, профессор И.М. Яшин

Глава 1. Теория и методология исследования сорбционно-десорбционных взаимодействий

1.1. Типы изотерм сорбции и их интерпретация

Величина и характер сорбции зависят от природы и состояния сорбента, состава и химических свойств сорбата (и его концентрации), температуры. Графическая зависимость избирательной сорбции от равновесной концентрации сорбируемого вещества в стационарном объеме поглотителя (при $t^{\circ} = \text{const}$) называется изотермой сорбции. Поглощение вещества поверхностью сорбента называют адсорбцией, а поглощение вещества всем объемом – абсорбцией. Универсальным является термин «сорбция».

Сорбция веществ — как самопроизвольный процесс — из очень разбавленных, например природных почвенных растворов, подчиняется закону Генри (уравнение прямой):

$$A = k_r \cdot C_p \quad (1)$$

где: A – величина сорбции (мг/г; мг/м²; моль/г),

k_r – константа Генри (безразмерная величина),

C_p – равновесная концентрация вещества в водном растворе (моль/л).

При более высоких концентрациях почвенных растворов (в частности, из лесной подстилки) изотерма сорбции описывается уравнениями Фрейндлиха (2) и Ир. Лэнгмюра (3):

$$A = k \cdot C_p^{1/n} \quad (2)$$

$$A = A_{\max} \cdot \frac{k \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p} \quad (3)$$

где: A_{\max} — емкость мономолекулярного слоя сорбированного вещества на поверхности частиц сорбента (т.н. «частокол» Лэнгмюра),

k — константа сорбционного равновесия, характеризует энергию сорбции (что находит отражение в характере подъема кривой),

C_p — равновесная концентрация изучаемого вещества в растворе (мг/л; моль/л).

Следует отметить, что уравнение Фрейндлиха является частным случаем более общего параболического уравнения изотермы сорбции Дубинина-Астахова. Если обозначить $A_0 = k \cdot C_0^{1/n}$, то безразмерная форма уравнения Фрейндлиха имеет вид: $y = u^{1/m}$ или $u = y^m$, где: $y = A/A_0$ и $u = C_p/C_0$. При этом, если $m = 1$, то получаем линейную изотерму, а если $m = 100$, то имеем почти прямоугольную кривую. Точность формул наиболее высока для линейных и сильно выпуклых изотерм сорбции.

Снятие изотерм сорбции — очень длительный процесс. График изотермы сорбции строят в координатах: $A - C_p$ (соотношение величин емкости по-

глощения к равновесной концентрации). Использование других подходов приводит к потере наглядности процесса сорбции. Это имеет место, когда на графиках применяют соотношения величин или коэффициентов.

Примечательно, что природные органические лиганды, активно выщелачиваемые атмосферной водой из оторфованных лесных подстилок, имеют ярко выраженные кислотные и комплексообразующие свойства. Им присущи также черты поверхностно-активных веществ (ПАВ). В почвенных растворах ими являются органические кислоты, спирты, кетоны, альдегиды и другие вещества. Охарактеризуем их некоторые средства.

1.2. Свойства поверхностно-активных веществ

Типичные ПАВ в экосистемах — гумусовые вещества (ГВ), например, фульвокислоты (ФК), имеют асимметрично построенные молекулы, состоящие из двух частей: активной полярной группы, взаимодействующей с молекулами веществ: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и пассивной — неполярной гидрофобной группы — углеводородного радикала.

Такие дифильные молекулы, например ФК, способные взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границах раздела фаз, понижая свободную энергию Гиббса поверхности и образуя адсорбционный слой определенной структуры. В сорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной неполярной частью — в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). По мере заполнения поверхности раздела вода — воздух молекулами ПАВ поверхностное натяжение на этой границе резко снижается.

В почвах и природных водах достаточно широкое (и негативное) распространение получили синтетические ПАВ или СПАВ. Большая часть СПАВ, используемых для приготовления моющих и чистящих средств при очистке огромных по объему нефтеналивных танкеров, судов, а также железнодорожных (грузо,- пассажирских) вагонов, стирке белья..., в водном растворе ионизируется с образованием отрицательно заряженных анионов. СПАВ применяются в сельском хозяйстве в качестве эмульгаторов при обработке семян и растений пестицидами.

Существуют неионогенные и катионоактивные СПАВ. Обычно эти группы СПАВ разделяют на ионитах — ЭДЭ-10п (и иных сорбентах), а затем определяют компоненты с помощью ИК-спектроскопии, строя предварительно калибровочные графики из стандартных растворов.

При введении сорбентов в водные растворы природных ПАВ молекулы ПАВ сорбируются на границе вода — твердая поверхность.

На сорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает и пористость сорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор сорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает, если молекулы ПАВ имеют разме-

ры, позволяющие проникнуть в поры сорбента, например активированного угля.

По истечении определенного времени в системе сорбент — водный раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством A молекул ПАВ, перешедших на поверхность сорбента и их объемной равновесной концентрацией C_p . Это динамическое равновесие может быть описано уравнением Ир. Лэнгмюра (3), при этом емкость монослоя A_{\max} отвечает предельной сорбции. Для более точного определения величины A_{\max} предпочтительнее использовать уравнение Лэнгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} \cdot k} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (4)$$

Графическая зависимость $1/A = f(1/C_p)$ отражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу сорбционного равновесия k .

Для пористых сорбентов предложена теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Вообще, величину сорбции веществ рассчитывают, определяя исходную C_o и равновесную C_p концентрации, по выражению (5):

$$A = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m} \quad (5)$$

где: A - сорбция вещества (мг/г; моль/г); иногда выражают так: г/м²,
 C_o — исходная концентрация вещества в растворах (мг/л; моль/л),
 C_p — равновесная концентрация вещества в растворе после взаимодействия с сорбентом (мг/л; моль/л),
 V — объем опытного раствора (мл; л),
 m — масса сорбента, использованная в опыте (г).

Пример: C_o щавелевой кислоты равна 125,0 мг/л,

C_p щавелевой кислоты (после взаимодействия с сорбентом - углем) равна 16,5 мг/л,

V объем опытного раствора 150, 0 мл (или 0,150 л),

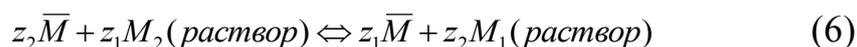
m масса активированного угля 3,0 г.

Рассчитаем величину сорбции A : $A = (125,0 - 16,5)/3,0 = 5,4$ мг/г.

В настоящем лабораторном практикуме по МЭИ заметное внимание будет уделено таким целевым сорбентам как оксид алюминия, активированный уголь и синтетические ионообменные смолы (иониты), свойства которых хорошо изучены, они доступны и недорогие. Отметим, в Германии, США, Японии сорбенты сертифицированы, нередко продаются с готовыми колонками, но стоят они дорого.

Иониты, например, представляют собой своеобразную твёрдую матрицу (чаще шарообразной формы) с ионогенными функциональными группами. Если матрица несёт отрицательный заряд (фиксирован анион), то обменными ионами являются катионы (простые и сложные), а сорбент являет-

ся катионитом. Наиболее ёмкими считаются синтетические органические ионообменники (например, КУ-2). Если матрица ионита заряжена положительно, а мобильные противоионы имеют отрицательный заряд, то сорбент является анионитом. Иониты со смешанными функциональными группами называются амфолитами. Полифункциональным сорбентом является анионит ЭДЭ-10п. При ионообменной сорбции происходит стехиометрический обратимый обмен ионов M_1 и M_2 между объемом раствора электролита и сорбентом (6):



Равновесное состояние описывается уравнением константы ионного обмена (7):

$$K_{1,2} = \frac{\bar{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{\bar{a}_1^{z_2} a_2^{z_1}} \quad (7)$$

где \bar{a} и a — термодинамические активности обменивающихся ионов соответственно в ионите и растворе; z_1, z_2 — заряды ионов 1 и 2.

Возводя левую и правую часть полученного выражения в степень, равную $1/(z_1z_2)$, получаем уравнение Никольского для обмена поливалентных ионов:

$$K' = \frac{\bar{a}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2} \bar{a}_1^{1/z_1}} \quad (8)$$

На практике обычно вместо активностей используют концентрации ионов. С помощью ионообменной сорбции можно извлечь ионы или разделить их, изменить кислотность раствора или сделать его нейтральным и выделить поверхностно-активные вещества (ПАВ) без солей.

Сорбция лежит в основе метода разделения компонентов смесей, называемого хроматографией. Хроматографическое разделение происходит при движении подвижной фазы (раствор, газовая смесь) относительно другой неподвижной фазы (обычно сорбент или инертный носитель, пропитанный жидкостью) вследствие различного сродства разделяемых веществ с фазами. В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз различают четыре вида хроматографии: газо-адсорбционную, газо-жидкостную, жидкостно-адсорбционную, жидкостно-жидкостную. В настоящее время наиболее востребованными являются высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и газовая на капиллярных (длинных) колонках. По оформлению процесса хроматографию подразделяют на колоночную и плоскостную (тонкослойную), и бумажную. Существует три метода проведения хроматографического анализа: фронтальный, вытеснительный и элюентный (проявительный). При первом методе разделяемую смесь непрерывно подают через хроматографическую колонку. В вытеснительном и проявительном методах после подачи разделяемой смеси в ко-

лонну вводят соответственно или вытеснитель, который сорбируется лучше разделяемых веществ, или чистый растворитель, слабо реагирующий с сорбентом.

1.3. Хроматографический анализ сложных смесей веществ

Известно, что хроматографический анализ, основанный на использовании явления сорбции сложных химических соединений в динамических условиях, впервые был предложен русским ботаником М.С. Цветом в 1903 году. Но в полной мере данный метод автором не был обоснован. Наиболее широко используют следующие виды хроматографии:

1. Ионообменная хроматография. Сорбенты — природные или синтетические, неорганические или органические твердые ионообменники (иониты). Разделение обусловлено различной способностью к обмену ионов изучаемого раствора на эквивалентное количество одноименно заряженных подвижных ионов (противоионов) в составе ионита, а также различиями в величинах констант обмена разделяемых ионов анализируемого раствора.

2. Распределительная хроматография. Сорбенты-носители — различные гидрофильные (силикагель, целлюлоза, Al_2O_3 ...) или гидрофобные (тефлон, поливинилхлорид, полиэтилен) порошкообразные вещества, способные удерживать на своей поверхности соответственно водную или органическую фазу: разделение компонентов смеси обусловлено различием коэффициентов распределения их между двумя жидкими фазами, из которых одна (вода или органическая, несмешивающаяся с водой, жидкость) является неподвижной, удерживаемой частицами сорбента-носителя.

3. Осадочная хроматография. Сорбенты — химически активные вещества, удерживаемые на инертном носителе, образующие с компонентами смеси труднорастворимые осадки. Разделение обусловлено последовательностью осадений, зависящих от растворимости выпадающих осадков (разные величины произведений растворимости выпадающих осадков), А.А. Лурье (1970).

4. Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография. Модифицированные сорбенты — активированный уголь или другой носитель, насыщенный, например органическими лигандами. Смесь ионов, мигрирующих в массе сорбента, разделяется вследствие различия величин констант устойчивости их комплексных соединений.

5. Окислительно-восстановительная хроматография. Сорбенты — оксид алюминия, ионообменные смолы, желатина (как студнеобразующее вещество) или другой носитель, удерживающий вещество, участвующее в окислительно-восстановительном процессе с ионами хроматографического раствора и химически индифферентное к носителю; разделение смеси веществ обуславливается неодинаковыми скоростями окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем или восстановителем, содержащимся в колонке на носителе и ионами хроматографического раствора.

6. Гель-хроматография. Сорбенты: гели декстрана Сефадекс и Молселект G-10, G-15, G-25, G-50, G-75 и др. В основе фракционирования лежит диффузия и молекулярно-ситовое перераспределение молекул веществ в гелях декстрана при свободной инфильтрации растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) и простых солей в хроматографической колонке.

Гель-хроматография широко используется не только для выделения групп и фракций веществ из сложных природных соединений (гуминовых и фульвокислот, полифенолов, каратиноидов, фитогормонов...), но и отделения от них низкомолекулярных алифатических компонентов и обессоливания ВМС. Особую роль гель-хроматография играет при выделении в «мягких условиях» опыта мобильных (и устойчивых). Fe-фульватных комплексных соединений из почв подзолистого типа (А.Д. Фокин, А.И. Карпухин, 1972, 1974...). Молекулярно-ситовой эффект разделения сложных веществ состоит в следующем. Большие молекулы, эффективные размеры которых превышают размеры пор геля, передвигаются наиболее быстро вместе с носителем (дистиллированной водой) в зазорах между набухшими гранулами геля. Низкомолекулярные органические вещества и ионы солей диффундируют в гранулы геля, поэтому их скорость передвижения по слою геля оказывается более низкой, чем ВМС. Последние выходят из колонки со свободным объемом V_0 . Напомним, что V_0 — это объем растворителя (воды) в колонке между гранулами геля (без учета суммарного объема пор V_s). Причем, низкомолекулярные органические вещества выходят с промежуточным объемом растворителя (это т.н. удерживаемый объем V_r). Он равен свободному объему $V_0 + k \cdot V_s$, где k — коэффициент распределения, характеризующий меру доступности пор геля для данного компонента, например, молекул, фульвокислот (ФК), препаративно выделенных по схеме W.Forsyth (1947) — И.М.Яшина (1973) из гор. A_0A_1 подзолистой почвы. Если $k = 0$, то $V_r = V_0$ и макромолекулы органических веществ не проникают при инфильтрации в поры геля. Если $k = 1$, то $V_r = V_0 + V_s$ молекулы вещества свободно проникают в поры геля и отстают при миграции в колонке от зоны ВМС, образуя растянутую зону «хвоста». Её легко диагностируют по величине удельной и эквивалентной электрической проводимости.

При $k = 0$ и $k = 1$ фракционируемое вещество лишь частично проникает в поры гранул геля, образуя промежуточную зону на адсорбционной хроматограмме.

Хроматографические методы занимают особое место среди физико-химических методов анализа, являясь, прежде всего, универсальным методом разделения смеси химических элементов. Эти методы выгодно отличаются от всех других известных методов фракционирования и разделения высокой специфичностью (избирательностью действия), позволяя осуществить разделение и выделение близких по составу и свойствам неорганических или органических веществ. В почвенно-экологических исследованиях метод хроматографии нашёл широкое применение при диагностике миграционных потоков веществ в почве. В 1959 году проф. И.С.Кауричев и Е.М. Ноздрунова разработали метод сорбционных лизиметров (МСЛ), использо-

вав для учета миграции ВОВ и Fe-органических соединений в почвах широкие и короткие колонки с такими сорбентами как Al_2O_3 и ионообменные смолы. В дальнейшем проф. И.М.Яшин (1972, 1973, 1993, 2011) выполнил теоретическое обоснование МСЛ, а при изучении компонентного состава и свойств ВОВ в почвах тайги Карелии Архангельской и Московской областях усовершенствовал известную аналитическую схему W.Forsyth (1947).¹ Модификация данной схемы стала возможной после проведения систематизированных исследований кинетики, статики и динамики сорбции ряда основных компонентов ВОВ с кислотными свойствами на низкозольном активированном угле марки «карболен», ОУ и высокозольном угле БАУ, оксиде алюминия и ионообменных смолах. Некоторые результаты исследований и отдельные методики автора включены в настоящий лабораторный практикум по МЭИ (И.М. Яшин с соавт, 2000). Например, было установлено, что мобилизуемые в раствор из труднорастворимого порошка $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ионы Ca^{2+} , находящегося в сорбционном лизиметре со слоями чистого кварцевого песка, сорбентов — активированного угля и катионита КУ-2 в H^+ форме, слабо поглощаются активированным углем, передвигаются в нижнюю часть колонки и сорбируются там катионитом КУ-2 в форме ионов Ca^{2+} , другая (основная) часть массы ионов Ca^{2+} попадает в приемник вод лизиметров. Автор отмечает, что, по-видимому, водорастворимые формы кальцийорганических соединений при сорбции на активированном угле (в сорбционных лизиметрах) разрушались вследствие незначительной величины их константы устойчивости $k_{уст}$, активно вытеснялись из угля, в частности, мобильными и более устойчивыми Fe-органическими комплексами и поглощались в форме ионов Ca^{2+} катионитом (или же попадали в приёмник вод в другой серии полевых опытов). Подобное объяснение логично согласуется в результатами модельных опытов по разделению ионов в колонках с помощью адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии (АКХ), (А.М. Гурвич, Т.Б. Гапон, 1953; А.А. Лурье 1968).

Принцип этого интересного метода заключается в следующем. В отличие от метода сорбционных лизиметров (МСЛ), когда специально подготовленный и очищенный от ионов низкозольный уголь «карболен» постепенно поглощает в колонках (установленных под генетическими горизонтами в профиле почвы) кислотные компоненты ВОВ и органо-минеральные продукты, насыщается ими и сам постепенно модифицируется, в методе АКХ, напротив, сорбент (активированный уголь или оксид алюминия и т.д.) перед работой по разделению ионов насыщают органическими лигандами (танином, диметилглиоксимом, ортооксихинолином...). Получают модифицированный сорбент с изменёнными свойствами поверхности частиц. Подобный сорбент активно сорбирует и органические лиганды, и водораство-

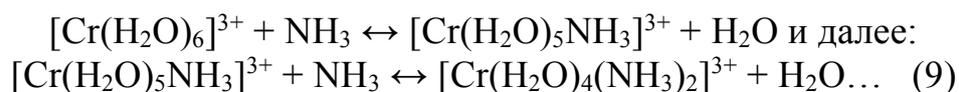
¹ И.М. Яшин (1973, 1993) использовал доступные и эффективные элюенты (водные растворы ацетона и NH_4OH), комбинации которых позволили почти без разрушения выделять с угля нативные (природные) формы ВОВ, сорбированные в сорбционных лизиметрах.

римые комплексы ионов металлов с различными органическими лигандами (аминокислотами, алифатическими и ароматическими органическими кислотами, полифенолами, ФК...). При этом менее устойчивые комплексы разрушаются и ионы вытесняются из фазы сорбции более устойчивыми комплексами, например Fe-фульватными соединениями. При фильтрации растворов ионы-комплексобразователи удаляются из слоя сорбента.

Вторичные почвенные минералы, в той или иной мере насыщенные гумусовыми веществами и ВОВ, также можно рассматривать как модифицированные природные сорбенты, активно сепарирующие катионы и анионы при инфильтрации почвенных растворов и диффузии. При этом реализуются многократно повторяющиеся элементарные акты сорбции-десорбции ионов. Целесообразно говорить о возможных формах миграции ионов металлов и прогнозе их миграционного перераспределения в том или ином генетическом горизонте почвы. Так, в почвах подзолистого типа подзон южной, средней и северной тайги ЕТС очень активно выражена водная внутрипрофильная миграция Fe-органических комплексных соединений. Согласно исследованиям А.Д. Фокина и А.И. Карпухина (1972, 1977), А.И. Карпухина (1986), И.М. Яшина (1993) подобные комплексные соединения очень устойчивые и, не разрушаясь, мигрируют через различные сорбенты (при их десорбции). Поэтому аргюги можно допустить, что при окультуривании пахотных подзолов, подзолистых и дерново-подзолистых почв активный вынос ионов Ca^{2+} после известкования связан с эффектом сорбционно-десорбционного комплексобразования и участием в этих процессах Fe-фульвокислотных комплексов. Аналогичная судьба, по-видимому, наблюдается и для других ионов удобрений. Здесь необходимо экспериментальное моделирование процессов миграции и трансформации веществ в составе как удобрений, так и мелиорантов (в полевых лизиметрических опытах с использованием МСЛ).

Напомним, что вообще комплексное соединение образуется в результате реакции взаимодействия центрального иона металла (комплексобразователя) с лигандами самой различной природы. Типичными монодентатными лигандами являются нейтральные лиганды молекул воды и аммиака. При этом под дентатностью понимается число молекул лиганда, способных к координации (взаимодействию) с ионами металла.

Например, ионы хрома в водном растворе окружены гидратной оболочкой, поэтому при добавлении в раствор гидроксида аммония, происходит т.н. «ступенчатое комплексобразование» по схеме:



Постепенно молекулы воды полностью вытесняются из промежуточного соединения, превращаясь в комплексный сложный катион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, не сорбирующийся анионитом, но поглощаемый катионитом КУ-2.

Если органические лиганды координируются с ионом металла несколькими атомами (С, N, S, Р...) в их молекулах, то формируются наиболее устойчивые комплексы, называемые хелатными. К лигандам, образующим анионные (с отрицательным знаком заряда) комплексы, относится, в частности, оксалат-ион (ион щавелевой кислоты). С ионом Fe(III) он образует следующий очень устойчивый комплексный анион $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3]^{-3}$, который не сорбируется катионитом КУ-2 в H^+ форме. Особенно прочные комплексы ионов металлов образуются с такими аминополикарбоновыми кислотами как ЭДТА (этилендиаминотетрауксусная кислота).

В почвенно-экологических и аналитических исследованиях кроме синтетических (и искусственных) широко применяют различные природные сорбенты. Рассмотрим некоторые их особенности.

1.4. Природные минеральные сорбенты - иониты

Минеральные иониты представляют собой чаще всего кристаллические силикаты, жесткая решетка которых несет некоторый избыточный заряд. Наиболее важными представителями этой группы являются цеолиты, способные к обмену катионов. К ним относятся такие минералы, как анальцин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, шабазит Ca , $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гармотом $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

1. Цеолиты обладают правильной пространственной сетчатой структурой со сравнительно большими расстояниями между узлами решетки. По сравнению с другими ионитами они имеют жесткую структуру (размер пор строго упорядочен от 3 до 7 Å). Вследствие этого цеолиты сравнительно слабо набухают² и подвижность противоионов в их порах очень мала. Большие катионы, например ионы четвертичного аммониевого основания, крупные нейтральные молекулы из-за своих размеров не могут проникать в ионит. Кроме того, у многих цеолитов ограничена способность поглощать ряд крупных неорганических ионов.

Ниже приведены основные геометрические характеристики наиболее часто применяемых, например, в промышленности цеолитов; при расчёте параметра W_0 (это предельный объем сорбционного пространства или микропор) учитывается объем только больших ячеек:

Тип цеолита:	NaA	CaA	CaX	NaX
Диаметр входного «окна», d_0 , нм	0,400	0,500	0,800	0,900
Объем элементарной ячейки W_0 , см ³ , г	0,272	0,278	0,306	0,322

2. Алюмосиликаты (особенно почвенные) имеют рыхлую слоистую структуру; способны к набуханию (межплоскостные расстояния около 20 Å), но их твердость соответственно меньше, чем у цеолитов. К ним относят-

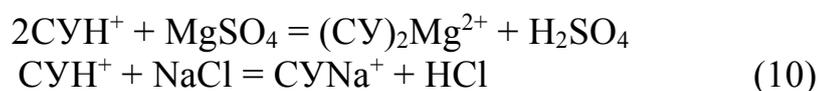
² Набухаемость выражается в миллиграммах или миллимолях вещества, поглощаемого единицей объема поглотителя, или для ионообменных сорбентов числом мг/экв поглощенных ионов на 1г сухого или 1 мл объема набухшего ионита.

ся вторичные минералы: монтмориллонит и бейделлит — продукты выветривания. В большинстве случаев они являются катионообменивающими ионитами, но они могут действовать и как аниониты, обменивая гидроксильные ионы на хлоридные, сульфатные и фосфатные ионы. Однако единственными минеральными анионитами, применяющимися в сорбционной технике, являются апатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксилapatит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$. Вторичные минералы активно поглощают гумусовые вещества.

Все неорганические катиониты, в том числе и синтетические, разлагаются кислотами, щелочами и поэтому могут применяться только в нейтральных растворах. В этой связи использование кислот и щелочей для десорбции из почв гумусовых соединений (ГС) приводит к разрушению алюмосиликатов и загрязнению препаратов гумусовых веществ катионами и анионами. Чтобы выделить из почвы чистые препараты ФК и ГК, проводят серию аналитических операций, направленных на удаление ионов.

К синтетическим неорганическим катионитам относятся цеолиты с безукоризненно правильной кристаллической структурой. Они применяются в качестве молекулярных сит. Практический интерес представляет гелеобразный пермутит следующего состава: $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot q\text{H}_2\text{O}$, здесь Me — одновалентный катион металла (например, K^+). Обменная емкость пермутита составляет 2-3 мг-экв/г. Вследствие сравнительно большой емкости поглощения пермутиты широко применяют для обессоливания воды, очистки растворов от примесей, разделения смеси веществ, извлечения ионов из отходов кожевенного и иных производств.

Большое значение в качестве сорбента имеет сульфоуголь. Бурые, каменные угли и антрациты превращают в катиониты сульфированием их концентрированной серной кислотой при повышенной температуре. В органическое вещество каменного угля при кислотной обработке вводятся группы, выполняющие роль фиксированных ионов: сульфогруппы с подвижным ионом водорода, а также карбоксильные группы, получающиеся в результате окисления. Обменные реакции на сульфоугле (СУ) можно выразить следующим уравнением (10):



Сульфоуголь широко используется для умягчения воды при водоподготовке. Кроме указанных сорбентов для умягчения питьевой воды можно также использовать следующие вещества: карбонат кальция, оксид магния, оксид кальция, оксид алюминия. Последний лучше всего поглощает различные формы железа: коллоиды, железо-фульватные комплексы...

Среди высокомолекулярных синтетических ионообменников необходимо отметить ионообменные смолы. В зависимости от степени диссоциации ионогенных групп судят насколько сильно выражены основные или кислотные свойства ионита. Известны 4 основные группы ионитов (нами

рассматриваются только отечественные сорбенты). В работе А.А. Лурье (1978) обобщены сведения практически по всем известным поглотителям.

1. Сильнокислотные катиониты (КУ-1, КУ-2, СДВ и др.), содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы (сульфокислотные, фосфорнокислотные и др.). Эти катиониты способны к обмену в кислой, нейтральной, щелочной фазах.

2. Слабокислотные катиониты (КБ-4, КБ-2 и др.), содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы (карбоксильные, фенольные).

3. Высокоосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые или пиридиновые группировки, способные к обмену ионов в кислой щелочной и нейтральной средах. К ним относятся аниониты АВ-17, АВ-18, АВ-19 и др.

4. Низкоосновные аниониты, содержащие первичные вторичные и третичные аминогруппы, а также пиридиновые основания. Обмен ионов на анионитах происходит при $pH \leq 7$ (АН-23, АН-2Ф и др.). Отметим, что ионообменные смолы могут выделять в водный раствор большое количество органических веществ, поэтому они нуждаются в глубокой очистке.

Рассмотрим реакции ионного обмена на ионитах. Тем более, что сравнительно недавно был оформлен еще один вид хроматографии – ионная хроматография. Реакции ионного обмена для двух ионов протекают очень быстро. В почве подобные взаимодействия осложняются конкуренцией с другими ионами, присутствием коллоидов, органических и иных лигандов и микроорганизмов, диффузией, особенно при оглеении почвенных горизонтов.

1.5. Реакции ионного обмена в системе сорбент - водный раствор веществ

Ионный обмен связан с процессом взаимодиффузии противоионов. Стадией, определяющей скорость обмена, является диффузия противоионов или внутри ионита («гелевая кинетика»), или через «пленку» раствора вокруг зерна ионита («пленочная кинетика»). Плёнка имеет толщину порядка 10^{-2} – 10^{-3} см и не удаляется при перемешивании раствора. Для измерения коэффициентов диффузии в ионитах наиболее эффективно применение радиоактивных изотопов (А.И.Карпухин, А.Д.Фокин, 1978).

Если скорость диффузии ионов в глубь зерна ионита и обратно одинакова, то процесс ионного обмена, происходящий в объеме частицы, может быть описан первым законом Фика:

$$dm = -DS \frac{dC}{dx} d\tau \quad (11)$$

Коэффициент диффузии D определяется количеством вещества m , продиффундировавшего через площадь $S = 1 \text{ см}^2$ поверхности сорбента за

единицу времени ($\tau = 1$ сек) при градиенте концентрации dC/dx , равном единице. Коэффициент диффузии является константой, не зависящей от времени и глубины проникновения диффундирующего вещества.

Второй закон Фика выводится из первого при допущении независимости коэффициента диффузии D от концентрации. Он связывает изменение концентрации диффундирующего вещества от времени ($dC/d\tau$) и положения зоны сорбции в пространстве:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (12)$$

Это уравнение имеет определенное решение лишь при наличии известных граничных условий. Для диффузии, происходящей в шарообразной частице радиуса r , второй закон Фика выражается равенством:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2mr}{dx^2} = \frac{dl}{dx} \quad (13)$$

В частном случае, когда $dmr/d\tau = 0$, последнее уравнение может быть подвергнуто экспериментальной проверке, так как при этом вторая производная $\frac{d^2m \cdot r}{dx^2} = 0$, а соответствующая ей первая производная $\frac{dm \cdot r}{dx} = const$, т.е. количество диффундирующего вещества должно линейно уменьшаться вдоль направления диффузии.

На скорость диффузии влияет строение ионита и свойства сорбируемых ионов. Коэффициент диффузии D , например для ионов Na^+ , из растворов в сульфокатионит (Вофатит-Р) в H^+ форме в среднем составляет $7,9 \cdot 10^{-8}$ см² (К.М. Солдадзе, 1951). Величина D в газах составляет 10^{-1} см²/с, в жидкостях — 10^{-5} см²/с, а в твердых телах от 10^{-8} до 10^{-20} см²/с. Величина D сильно зависит от массы и размеров молекул. Движущие силы диффузии — градиенты концентрации, температуры и влажности, что особенно характерно для болотно-подзолистых почв ландшафтов Европейского Севера.

В подавляющем большинстве случаев ионообменные сорбенты используют в динамических условиях при направленном перемещении изучаемого раствора, который свободно фильтруется через колонку с катионитом, анионитом или через их смесь. Не менее важно и то, что в динамических условиях, в отличие от статических, более полно используется обменная емкость ионитов. Это связано с удалением в динамических условиях током раствора продуктов ионообменной реакции, что естественно, смещает равновесие гетерогенной ионообменной реакции в сторону поглощения ионов сорбентом из раствора. В статических условиях степень использования обменной емкости ионита существенно меньше вследствие накопления

в системе продуктов реакции, например при взаимодействии накапливается соляная кислота, смещающая равновесие реакции (14) влево:



Однако и в динамических условиях все же не удается полностью использовать обменную емкость ионитов. Это означает, что расчет эффективности работы колонки с сорбентом, т.е. объема раствора V , который может быть очищен колонкой данного размера, нельзя основывать исключительно на величине емкости слоя сорбента, иными словами, вычисление по формуле:

$$V = \frac{m_{\infty} g}{C} \quad (15)$$

где m_{∞} — полная обменная емкость, мг-экв/г; g — масса ионита, г; C — концентрация удаляемого иона в исходном растворе (мг-экв/л) приводит к завышенным величинам: величина сорбции в динамических условиях зависит не только от статических, но и от кинетических факторов³. Выходная кривая опускается не вертикально к оси (x), а под углом 40-60°, при этом точки с разной равновесной концентрацией (C_p) движутся с неодинаковыми скоростями. Скорость $v = \text{const}$ при C_p , равной $\frac{1}{2}$ ее величины.

В.В. Рачинский (1964-1975) со своими учениками развил подобное представление. Важным параметром, определяющим динамику ионного обмена, по мнению этого автора, является величина т.н. «ионного отношения» $h = M/m_o$, где $M = V_n \cdot C_o$ — количество ионов вытеснителя (M) в порах сорбента, мг-экв; $m_o = g m_{\infty}$ — емкость поглощения тех же ионов данной навеской сорбента g , мг-экв; V_n — объем пор в колонке, мл.

Сечение фильтрации Q (см²) в колонке (свободное сечение колонки) по О.М.Тодесу и В.В.Рачинскому определяется по формуле:

$$Q = \frac{1}{x/V} \cdot \frac{h}{1+h} \quad (16)$$

Линейная скорость (см/с) потока раствора, содержащего ион-вытеснитель, через колонку равна: $U = \frac{V}{Q}$.

Для расчета динамического коэффициента U/β (см) и коэффициента сорбции β (с⁻¹) следует воспользоваться уравнением:

$$\Delta x = \frac{1+K_{1,2}}{1-K_{1,2}} \cdot \frac{1}{1+h} \cdot \frac{U}{\beta} \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} \quad (17)$$

³ Интересные результаты исследований по кинетике сорбции фульвокислот и других веществ для подзолистых почв были получены проф. А.И.Карпухиным (1986).

в котором: $K_{1,2}$ — константа обмена одновалентных ионов, предварительно найденная по уравнению изотермы сорбции Б.П. Никольского (1937).

Располагая известной численной величиной динамического коэффициента U/β , можно рассчитать форму выходной кривой по выведенному В.В.Рачинским уравнению движения стационарного фронта. Это уравнение, выражающее зависимость $V_\varphi = f(\varphi)$, имеет вид:

$$V_\varphi = \frac{1+h}{h} Qx - \frac{U}{\beta} \cdot \frac{Q}{h} \left[\frac{1}{1-K_{1,2}} 2,3 \lg \frac{(1-\varphi)^{K_{1,2}}}{\varphi} - 1 \right] \quad (18)$$

Перейдем к оценке диффузии и осадкообразованию, которые также актуальны в реакциях взаимодействия для почв Европейской территории РФ.

1.6. Диффузия и осадкообразование

Кроме ионообменных процессов в глеевых горизонтах болотных, дерново-глеевых и глееподзолистых почв активно проявляются диффузия и осадкообразование. Поэтому уместно рассмотреть их особенности, тем более, что эти процессы изучены недостаточно полно.

Своеобразной разновидностью осадочной хроматографии является вариант этого метода, получивших название «диффузионная осадочная хроматография» (А.А. Морозов с соавт., 1959). Она отличается от обычной осадочной хроматографии тем, что в ней основным механизмом массопереноса является диффузия, а не фильтрация раствора. Специфичность реакционной среды состоит в том, что она не допускает фильтрации раствора и конвективного перемешивания растворенного вещества. К таким средам относятся гели (студни), глеевые слои почв, а также влагонасыщенный пористый материал пород и растворы в капиллярах.

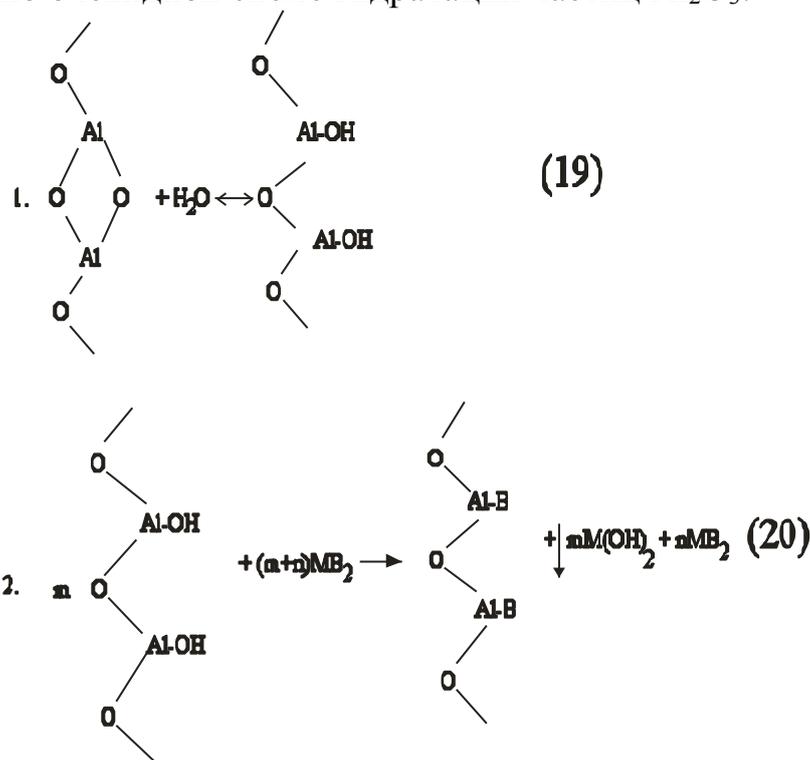
Получение осадочных хроматограмм в гелях в модельном опыте не сложно. Расплавленный студень агар-агара, желатины и т.п., в который заранее введен осадитель в виде водного раствора, разливается в пробирки или чашки Петри. После застывания студня на его поверхность наливают исследуемый раствор (в чашках Петри на поверхность студня в центре помещают несколько капель).

Диффузия веществ из раствора внутрь студня сопровождается выпадением соответствующих осадков. В результате образуется непрерывно развивающаяся во времени хроматограмма. Так как в диффузионно-осадочных системах невозможно получить промытой хроматограммы, то и нельзя ожидать разделения компонентов смеси на индивидуальные зоны: в студне будут присутствовать также все другие компоненты исходного раствора, дающие с осадителем более растворимые продукты реакции. Здесь та же ситуация, что и в первичных осадочных хроматограммах — визуальное разграничение хроматограмм на зоны (по цвету осадков) еще не свидетель-

ствуется о достаточно полном разделении смеси. Подобные процессы наблюдаются в глеевых горизонтах почв подзолистого типа: диффузия активна, но полного разделения катионов в горизонтах не происходит – нет конвективного переноса.

Явление расслаивания зон осадков детально изучено Ф.М. Шемякиным, который показал, что причиной послойных образований является ионообменная реакция между осадком и диффундирующим раствором, и предложил хроматографическую теорию ритмических отложений осадка. Согласно этой теории, исходный раствор веществ при прохождении через зону осадка подвергается хроматографическому разделению. Осадок при этом, выполняя роль носителя, своей поверхностью задерживает один из ионов раствора, другие же ионы уходят вниз (а в чашке Петри направление обычно от центра к периферии), отрываются от зоны осадка и образуют «зону отставания». Лишь после насыщения поверхности осадка сорбированными ионами, последние получают возможность пройти через осадок и в дальнейшем образовывать новый слой осадка на некотором расстоянии от первого слоя: вследствие чего и получается диффузионная хроматограмма, состоящая из ряда различно окрашенных осадочных колец. С увеличением концентрации носителя скорость изменения ширины зоны осадка и выравнивания границ уменьшается.

Результаты модельных опытов по осадочной хроматографии (А.А.Лурье, 1966, 1968; Е.Н.Гапон и И.М.Беленькая, 1952) необходимо учитывать, например, при использовании метода сорбционных лизиметров (МСЛ) в экологических изысканиях. Так, модельная лабораторная осадочная хроматография ионов тяжелых металлов (ТМ) на колонках с $Al_2O_3 \cdot AlO_2^- / Na^+$ протекает по очевидной схеме гидратации частиц Al_2O_3 :



Ионы тяжелых металлов из солевых водных растворов оксидом алюминия сорбируются в виде осадков гидроксидов или основных солей, например, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ — из раствора CuCl_2 , $\text{Co}(\text{OH})_3\text{Cl}$ — из раствора CoCl_2 , $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ — из раствора CuSO_4 . Процессы осадочной сорбции завершаются, как правило, перекристаллизацией, приводящей к росту более крупных кристаллов за счет большого количества мелких кристалликов. Развитие явления перекристаллизации приводит к дальнейшему закреплению осадка на носителе Al_2O_3 снижением растворимости нового соединения.

В большинстве теоретической работ считается, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации сорбата. На самом деле, если в механизме диффузии ведущую роль играет поверхностная диффузия сорбируемого вещества, то величина D существенно зависит от C_0 , что приводит также к нелинейной изотерме сорбции. Указанные особенности следует принимать во внимание при изучении миграционных процессов легкорастворимых солей с помощью МСЛ в почвах аридных зон земного шара: каштановых, бурых аридных, красновато-бурых аридных, солонцах, черноземах южных и обыкновенных. В указанных почвах ярко выражена восходящая пленочно-капиллярная миграция водорастворимых солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaBr , CaCl_2 , MgSO_4 ...) зимой - при промерзании и летом – в период засухи, а также нисходящая миграция указанных солей во влажные периоды года.

Другой вывод касается десорбции осадков солей из массы отработавшего сорбента, побывавшего в сорбционном лизиметре: необходим как послойный анализ сорбента, так и проведение динамической десорбции труднорастворимых солей (подбор скорости элюции, концентрации десорбента...).

Нужно помнить также, что Al_2O_3 — одноразовый сорбент, который после использования в колонках не подлежит регенерации как, например, активированный уголь и ионообменные смолы. Наряду с этим оксид алюминия может выступать катализатором при сорбции ВОВ (изменяя их состав), поглощая при этом необменно часть их массы. Кроме того, оксиду алюминия присуще такое свойство как слеживаемость (сильное уплотнение) при закладке в колонку сорбционного лизиметра: нарушается фильтрация. Поэтому к навеске сорбента необходимо добавлять 1/3 массы химически очищенного кварцевого песка. Оксид алюминия в колонки вносят в виде кашицы. Сухие сорбенты закладывать в колонки не рекомендуется из-за нарушения фильтрации растворов.

Глава 2. Лабораторные работы по курсу МЭИ

Иониты находят очень широкое применение в технологиях по очистке природных вод и регенерации различных водных растворов. Перед их использованием проводят изучение ряда сорбционных параметров. Количественной характеристикой любого ионита является полная обменная ёмкость (ПОЕ). Её определяют статическим или динамическим методом.

Работа 1. Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью сорбции на ионитах

Цель работы: определение полной обменной емкости катионита КУ-2 в H^+ форме и разделение смеси катионов на ионообменной хроматографической колонке.

Реакции ионного обмена протекают на катионите (21) и анионите (22) следующим образом:



При статическом методе смолу, например катионит в H^+ форме, титруют раствором щелочи. При динамическом методе полная обменная ёмкость (ПОЕ) смолы определяется с помощью хроматографических колонок. Через колонку, заполненную известной массой ионообменной смолой, пропускают раствор электролита и регистрируют зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора (выходная кривая).

В лабораторной работе ПОЕ сульфокатионита в H^+ форме определяют динамическим методом по количеству кислоты в элюате, образующейся в результате вытеснения из смолы ионов H^+ ионами Na^+ :



ПОЕ рассчитывают по формуле (24):

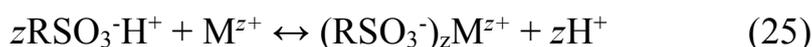
$$ПОЕ = \frac{V_{общ}c}{m} \quad (24)$$

где: $V_{общ}$ — суммарный объем раствора, содержащий вытесненную из смолы кислоту (ионы H^+);

c — концентрация кислоты (ммоль/л);

m — масса ионообменной смолы в колонке (г).

Если через колонку с катионитом, в верхней части которой находится сорбированный ион M^{z+} , пропускается раствор кислоты, то в смоле происходит многократный процесс ионного обмена (25):



В условиях равновесия, при распределении ионов между протекающим раствором и слоями ионита (равновесная хроматография), отношение между концентрациями иона M^{z+} в смоле \bar{c} и растворе c (при малых значениях концентрации) равно:

$$\frac{\bar{c}}{c} = K_{1,2} \frac{[\bar{\text{H}}^+]^z}{[\text{H}^+]^z} \quad (26)$$

Скорость перемещения хроматографической зоны с постоянной концентрацией иона по высоте колонки равна:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{v}{s(d\bar{c}/dc)} \quad (27)$$

где: v — объемная скорость пропускания раствора кислоты ($\text{см}^3/\text{с}$);
 s — площадь сечения колонки (см^2).

В реальных почвенных условиях равновесие не успевает полностью установиться вследствие медленной диффузии ионов в частицах почвы, что приводит к размытию хроматографических зон оглеенных горизонтов. Весьма четко диффузное размытие выражено в почвах, испытывающих осенне-весеннее переувлажнение профилей.

Выражение (27) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{h}{\tau_{\max}}, V_{\max} = v\tau_{\max}; \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{hv}{V_{\max}} \quad (28)$$

где: V_{\max} и τ_{\max} — объем протекающего через колонку раствора и время, отвечающее максимуму выходной кривой (мл и с);

h — длина колонки см.

При малых концентрациях иона M^{z+} и постоянной концентрации кислоты производную $d\bar{c}/dc$ можно заменить на отношение конечных величин \bar{c}/c и считать концентрацию ионов водорода в смоле $[\bar{\text{H}}^+]$ равное ПОЕ. Тогда:

$$\frac{d\bar{c}}{dc} \cong \frac{\bar{c}}{c} = K_{1,2} \frac{[\text{ПОЕ}]^z}{[\text{H}^+]^z} \quad (29)$$

Из уравнений (26) — (29) следует:

$$K_{1,2} = \frac{V_{\max}[\text{H}^+]}{[\text{ПОЕ}]^z h s} \quad (30)$$

Для двухвалентного катиона M^{2+} , например кобальта или меди, концентрационная константа равновесия равна:

$$K_{1,2} = \frac{[\overline{M}^{2+}][H^+]^2}{[M^{2+}][\overline{H}^+]^2} \quad (31)$$

Она также рассчитывается по уравнению (30) при $z = 2$. Значение V_{\max} находят с учетом поправки на свободный объем колонки V_0 :

$$V_{\max} = V_{\max}^* - V_0 \quad (32)$$

где V_{\max}^* — объем элюата, вышедшего из колонки от начала элюирования M^{2+} в элюате (максимум на выходной кривой).

При хроматографическом разделении ионов широко используется различная их склонность к образованию комплексных соединений. Например, кобальт и медь могут быть разделены в колонке с сульфокатионитом при помощи десорбента — раствора цитрата калия. Если пропустить через катионит в K^+ форме раствор, содержащий небольшое количество разделяемых элементов в отсутствие комплексообразователя, то ионы кобальта и меди поглощаются в верхнем слое смолы.

Разделить ионы кобальта и меди можно с помощью динамического метода. Следует учесть, что, промывая колонку раствором, содержащим ионы K^+ , будет очень трудно, так как константы обмена ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на ион K^+ примерно одинаковые. Но если через такую же колонку пропускать раствор цитрата калия (десорбент), то при контакте его со смолой происходит частичная десорбция ионов меди и кобальта вследствие комплексообразования, например:



где: A^{3-} — комплексообразующий анион лимонной кислоты.

С лимонной кислотой ионы кобальта и меди образуют несколько различных комплексных соединений $[MA]^-$, $[MA_2]^{4-}$ и другие, которые не адсорбируются на катионите.

Таким образом, в присутствии органических лигандов (моно-, би-, три-, и полициклических) уменьшается концентрация катионов Co^{2+} и Cu^{2+} , способных сорбироваться на катионите, и возрастает доля несорбирующихся комплексных Co и Cu . При фильтрации через слой сорбента вытеснителя (цитрата калия) происходит многократная сорбция-десорбция разделяемых ионов, причем катионы меди, образующие более устойчивые комплексы $[R-Cu]^{4-}$ передвигаются вниз по слою ионита с большей скоростью и отделяются от аналогов кобальта, выходя из колонки раньше, если десорбцию проводить долго. Если этого не делать, то можно получить только различные по

окраске зоны в слое сорбента: голубую для ионов Cu^{2+} и оранжевую для ионов Co^{2+} . Рассмотрим порядок выполнения этой работы.

Порядок выполнения работы

Тема 1. Разделение смеси ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в водном растворе на катионите КУ-2 в K^+ форме. Для проведения работы необходимы:

- Хроматографическая колонка с ионообменной смолой КУ-2,
- Фотоэлектрический колориметр (ФЭК 56М),
- Градуированные пробирки,
- Стакан емкостью 50 мл,
- Раствор соли кобальта (II) и соли меди (II),
- 3 М раствор HCl ,
- 1,5 М раствор KCl ,
- Раствор, содержащий 0,15 моль/л однозамещенного цитрата калия и 0,15 моль/л двузамещенного цитрата калия (лимоннокислого калия).

Катионит предварительно переводят в K^+ форму (см. определение ПОЕ смолы КУ-2). Для этого через колонку со скоростью 2 капли в 1 с пропускают последовательно растворы: 20 мл 3 М HCl , 40 мл 1,5 М KCl , 20 мл H_2O . Затем около 4 мл разделяемой смеси ионов меди и кобальта пропускают через смолу и колонку промывают небольшим количеством (15-20 мл) воды. При этой операции ионы Cu^{2+} и Co^{2+} поглощаются в верхней части катионита (этот слой приобретает бурю окраску). В емкость над колонкой наливают раствор цитрата калия, постепенно открывают кран колонки и собирают элюат в пробирки по 4,0-4,5 мл. Скорость элюирования должна соответствовать 1 капле в 1 с.

Периодически добавляют десорбент и проводят элюирование до полного выхода кобальта из колонки, о чем свидетельствует исчезновение оранжевой окраски элюата. С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность D каждой порции элюата со светофильтром 480 нм (для определения содержания кобальта).

Методика определения оптической плотности приведена ниже, а в табл. 1 заносятся результаты опыта. В качестве раствора сравнения используют воду. По калибровочным графикам, построенным с применением стандартных растворов солей меди и кобальта, находят концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} в каждой пробе.

Полученные данные записывают в таблицу 1 и строят выходную кривую хроматографического разделения Cu^{2+} и Co^{2+} .

Таблица 1

Экспериментальные данные по хроматографическому разделению Cu^{2+} и Co^{2+} на катионите КУ-2 в динамике

Номер пробы	Объем пробы, мл	D при 620 нм	$[\text{Cu}^{2+}]$, г/л	D при 480 нм	$[\text{Co}^{2+}]$, г/л	Объем элюата V, мл

Порядок работы на приборе ФЭК-56М следующий. Включают фотоэлектроколориметр и «прогревают» его в течение ~ 30 мин. Устанавливают электрический нуль прибора, для чего рукояткой на верхней панели прибора световые лучи перекрывают шторкой (рукоятка в правом положении) и рукоятками «нуль» на левой панели устанавливают стрелку микроамперметра на «О». Правый луч - измерительный, а левый - компенсационный.

На пути левого светового луча устанавливают кювету, заполненную дисперсионной средой. В правый кюветодержатель помещают две кюветы: одну с растворителем (H_2O), другую — с исследуемым раствором. Вращая рукоятку на правой панели прибора на пути правого светового луча устанавливают кювету с раствором. Индексы правого и левого барабанов устанавливают на «О» по шкале оптической плотности (нанесена красными цифрами). Затем шторку, перекрывающую световые лучи, переводят в положение «открыто». Вследствие поглощения или рассеяния света исследуемой системой стрелка микроамперметра будет отклоняться от нулевого положения. Вращая барабан левой раздвижной диафрагмы, стрелку микроамперметра возвращают на «О» (уравнивают интенсивности обоих световых потоков). Затем поворотом рукоятки на правой панели прибора по ходу правого луча устанавливают кювету с дисперсионной средой. При этом стрелка микроамперметра, установленная на «О», смещается, так как фотометрическое равновесие снова нарушается. Вращением правого барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана значение оптической плотности исследуемой системы.

Тема 2. Определение ПОЕ смолы КУ-2 в H^+ форме в динамике.

Для проведения работы необходимы:

- Хроматографическая колонка, заполненная 5 г смолы КУ-2,
- рН-метр марки рН-340,
- Градуированные пробирки,
- Мерный цилиндр емкостью 250 мл,
- Стакан емкостью 50 мл,
- Бюретка,
- 3 М раствор HCl ,
- 1,5 М раствор NaCl ,

- 0,2 М раствор КОН,
- Фенолфталеин.

Ход эксперимента:

В работе используется хроматографическая колонка, устройство которой изображено на рис. 1. Рабочий объем колонки 5, представляющий трубку с внутренним диаметром 10 мм и высотой 200 мм, заполнен сульфокатионитом КУ-2 с размером зерен 0,4-0,6 мм. Емкость 2 для элюента соединена с рабочим объемом колонки трубкой 4, благодаря которой создается избыточное гидростатическое давление, необходимое для прохождения раствора через слой ионита. Тонкий стеклянный стержень 3 способствует заполнению трубки раствором. Скорость пропускания раствора регулируется краном 6.

Предварительно переводят ионогенные группы катионита в H^+ форму, пропуская через колонку 40 мл 3 М раствора HCl. Для этого 20 мл кислоты наливают в емкость 2 и через несколько секунд (после полного выхода пузырьков воздуха из трубки 4 открывают кран 6 и устанавливают необходимую скорость вытекания раствора (1 капля в 1 с). Когда уровень раствора опустится до нижней части трубки 4, закрывают кран 6 и наливают в емкость 2 новую порцию кислоты. Снова устанавливают оптимальную скорость элюирования. Затем смолу промывают водой до тех пор, пока рН в вытекающем растворе не будет иметь значение 3,5-4,0. Для этого потребуется около 50 мл воды. Рекомендуется измерять рН после того, как из колонки выйдет 25-30 мл раствора. Отбирают аликвотные части по ~ 5 мл и анализируют их с помощью рН-метра.

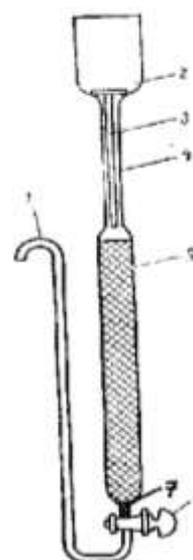


Рис. 1 Хроматографическая колонка:

1 — отводная трубка; 2 — емкость; 3 — стеклянный стержень; 4 — трубка; 5 — колонка с ионитом; 6 — кран; 7 — дренаж.

Через подготовленную таким образом колонку пропускают 1,5 М раствор NaCl. Элюат собирают порциями по 3-4 мл в градуированные пробирки. В каждой пробирке определяют точный объем пробы и измеряют рН. Процесс вытеснения ионов H^+ из катионита проводят до тех пор, пока рН элюата не будет равен 2,7-3,0. Полученные результаты записывают в табл. 2 (в рабочей тетради). Затем строят график выходной кривой: по оси (x) — откладывают суммарное значение вышедшего элюата (V, мл), а по оси (y) — рН элюата.

Таблица 2.

Определение величины ПОЕ катионита КУ-2 в динамике

№ пробы	Объем пробы, мл	рН пробы	Суммарный объем элюата

Все растворы, содержащие вытесненную из смолы кислоту (остатки элюата в пробирках, растворы из кюветы рН-метра, вода после промывки пробирок и кюветы рН-метра), объединяют, сливают в мерный цилиндр и измеряют $V_{\text{общ}}$. Из этого общего объема пипеткой отбирают аликвот (10 мл), переносят в плоскодонную колбу и титруют 0,2 М водным раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталеина. Определяют концентрацию кислоты. Затем рассчитывают величину полной обменной емкости (ПОЕ) катионита в мг-экв на 1 г ионита по формуле:

$$\text{ПОЕ} = \frac{V_{\text{общ}} \cdot C}{m} \quad (34)$$

Если определяется полная динамическая обменная ёмкость (ПДОЕ) катионита по отношению к ионам металла, допустим Zn^{2+} , то эту аналитическую операцию рассмотрим на примере решения соответствующей задачи. Решим задачу.

Задача. Определить полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) катионита (моль/г), если известно, что через сорбционную колонку, содержащую 5,0 г сорбента, пропустили 250 мл 0,05 М водного раствора ZnSO_4 , а вытекающий из колонки элюат последовательно собрали в 5 колбочек по 50 мл и определили в них концентрации ионов Zn^{2+} моль/л: в 1-й — 0,008, во 2-й — 0,029; в 3-й — 0,038; 4-й — 0,050 и 5-й — 0,05.

Решение. Вычисляем количество эквивалентов Zn^{2+} , поглощённое из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной $M(1/2 \text{Zn}^{2+})$. Получим для 5 порций элюата:

$$\text{1-я: } \frac{(0,05 - 0,008) \cdot 2 \cdot 0,05 \text{ л}}{1000} = 4,20 \text{ ммоль}$$

$$\text{2-я: } \frac{(0,05 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,1 \text{ ммоль}$$

$$\text{3-я: } \frac{(0,05 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль}$$

$$\text{4 и 5-я пробы — 0 ммоль } \frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}.$$

Всего в 5-ти порциях раствора поглощено катионитом:

$$4,2 + 2,1 + 1,2 = 7,5 \text{ ммоль } \text{Zn}^{2+} (1/2).$$

Деление на 1000 - для перевода моль в ммоль. 50 мл = 0,050 л.

ПДОЕ катионита будет равна: $7,5/5$ г сорбента = 1,5 ммоль/г сорбента.

Тема 3. Определение обменной способности ионита в статических условиях

3.1. Метод потенциометрического титрования

Навеску 1-0,5 г набухшего сильнокислотного органического катионита КУ-2 в H^+ форме помещают в стакан, заливают 50 мл 2 н. NaCl , включают мешалку и перемешивают раствор со смолой в течение 1 ч. Затем вытесненные водородные ионы оттитровывают постепенно 0,1 н. NaOH . Измере-

ние рН раствора проводят с помощью ионометра со стеклянным электродом, находящегося в том же химическом стакане.

Определение емкости анионита АВ – 17 в OH^- форме проводится титрованием кислотой. Количество щелочи или кислоты, пошедшее на титрование и отнесенное к массе ионита, характеризует величину ПОЕ в статике.

Ход работы. (Определение равновесной обменной ёмкости). В плоскодонную колбу емкостью 300-500 мл помещают навеску катионита в H^+ форме в количестве, приблизительно соответствующем 1 г сухого продукта, взвешенную с точностью до 0,001 г. Навеску заливают 100 мл нейтрального 0,1 н. раствора CaCl_2 . Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять на 12 час периодически встряхивая 1-2 раза в час.

По истечении указанного срока содержимое фильтруют через беззольный фильтр, предварительно смоченный испытуемым раствором. Первую порцию фильтрата (около 5 мл) отбрасывают, фильтрат собирают в сухую колбочку или стакан. Отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором NaOH , добавив две капли индикатора метилового красного.

Расчет обменной емкости проводят по формуле:

$$\text{ОЕ}_{\text{полн}} = \frac{4aKN}{g(100 - W)} \text{ мг-экв/г.} \quad (35)$$

где: a — количество 0,1 н. NaOH , пошедшее на титрование, мл; g — навеска воздушно-сухого вещества, г; K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; N — теоретическая нормальность раствора NaOH ; W — влажность ионита, %.

Определение по 0,1 н. раствору NaOH (полная обменная емкость - ПОЕ). В колбу с навеской (1 г) катионита приливают 200 мл 0,1 н. NaOH . Через 12 ч фильтруют. 25 мл фильтрата титруют 0,1 н. раствором HCl с 2-мя каплями индикатора метилового красного. Расчет полной обменной емкости катионита проводят по формуле:

$$\text{ПОЕ} = \frac{200 \cdot K_1 \cdot N_1 - 8 \cdot a \cdot K_2 \cdot N_2}{g(100 - W)} \quad (36)$$

где: a — количество 0,1 н. раствора HCl , пошедшее на титрование, мл; K_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ; K_2 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl ; g — навеска воздушно-сухой смолы, г; W — влажность ионита, %; N_1 — нормальность NaOH (0,1 н.).

Работа № 2. Фракционирование катионов (в том числе и ионов тяжелых металлов на оксиде алюминия)

Тяжелые металлы (химические элементы с плотностью $\rho \geq 5 \text{ г/см}^3$) играют весьма негативную роль в биохимических процессах живых организмов. В период антропогенеза в почвах, природных водах, лесных ценозах (в частности, в коре деревьев и оторфованных подстилках), в агроландшафтах

наблюдается активная аккумуляция продуктов химических и металлургических производств, выбросов ТЭС, авто- и иного транспорта. Под воздействием нативных органических кислот и ФК подзолистых почв ТМ становятся весьма химически и миграционно активными. Поэтому их диагностика с помощью ионообменной и осадочной сорбции на Al_2O_3 в сорбционных лизиметрах является весьма актуальной и перспективной задачей в экологических исследованиях. Предварительно проводят рекогносцировочные аналитические опыты для оценки сорбционных свойств сорбентов, например, алюминатного оксида алюминия – $(Al_2O_3)_x AlO_2^- Na^+$ (рН суспензии в воде данного сорбента - 9,2-9,4). При взаимодействии с кислотой оксид алюминия разрушается с освобождением ионов алюминия.

Анализ литературных источников и авторские результаты лабораторных опытов (И.М. Яшин, 1972, 1974) показали, что при пропускании раствора смеси катионов пяти аналитических групп через колонку с Al_2O_3 в Na^+ форме и последующем промывании первичной хроматограммы водой или кислотой, в колонке образуются 3 цветные зоны: 1-я — жёлто-бурая, в ней содержатся наиболее сильно сорбируемые катионы железа; 2-я — голубая, содержащая ионы Cu^{2+} , и 3-я — розовая, содержащая ионы Co^{2+} . При дальнейшем промывании колонки кислотой катионы элюируются в соответствии с их положением в сорбционном ряду на Al_2O_3 : 1-й — $As(III) > Sb(III) > Sn^{2+} = Bi^{3+} > [Hg_2]^{2+} > 2-й > Cr^{3+} = Fe^{3+} > Hg^{2+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > 3-й > Cu^{2+} > Ag^+ > Mg^{2+} > Zn^{2+} > 4-й > Co^{2+} = Ni^{2+} = Cd^{2+} = Fe^{2+} = Ba^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} = Sr^{2+} > K^+ > NH_4^+$. Это интересная, но кропотливая работа.

Необходимость введения ионов Mn^{2+} в исследуемый раствор вызвана следующим обстоятельством. Ионы Ba^{2+} находятся в сорбционном ряду вблизи с ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} , их разделяют только ионы Mn^{2+} . Поэтому в отсутствие ионов Mn^{2+} ионы Ba^{2+} , которые мешают определению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , могут попасть в фильтрат, содержащий эти катионы. Обычные же способы отделения ионов Ba^{2+} сложны и трудоемки.

Прибавление ионов Co^{2+} дает возможность отделять ионы бария от ионов серебра, мешающих обнаружению ионов бария в виде хромата бария. Ионы серебра образуют с хроматом калия кирпично-красный осадок, который маскирует желтый осадок хромата бария.

Прибавление катионов Fe^{3+} необходимо для полного отделения ионов $[Hg]^{2+}$ и Bi^{3+} от остальных катионов, так как ионы Fe^{3+} , стоящие в сорбционном ряду ниже $[Hg]^{2+}$ и Bi^{3+} , не вымываются водой из колонки вследствие образования аморфного осадка гидроокиси железа бурого цвета, задерживающего Bi^{3+} и $[Hg_2]^{2+}$. Только при промывании колонки кислотой Bi^{3+} и $[Hg_2]^{2+}$ переходят в фильтрат.

Отмеченные особенности поведения катионов на Al_2O_3 следует учитывать при его использовании в сорбционных лизиметрах: как показывают стационарные наблюдения, более эффективно использование в одной колонке разных типов поглотителей: Al_2O_3 , активированного угля и ионитов. При этом нужно учесть гранулометрический состав изучаемых почв: в песках и супесях следует использовать ионообменные смолы, которые в колон-

ках будут активно фильтровать почвенные растворы, как и в самой почве. В суглинках перспективно устанавливать колонки, в которые закладывают тонкодисперсные поглотители – активированный уголь и оксид алюминия. **Ход работы** (разделение водного раствора смеси катионов на Al_2O_3 в Na^+ форме).

Опыт проводится в динамике, в стеклянной хроматографическими колонке высотой $h = 130-170$ мм и диаметром $d = 15$ мм со стеклянным пористым дном. На него кладут кружок из инертного материала (капрон...). В колонку вносят суспензию Al_2O_3 , чтобы получить столбик сорбента $h = 60-90$ мм (т.е. 10 г. сорбента смешивают с 20 мл H_2O). После фильтрации основной массы воды мутновато-белого цвета на поверхность Al_2O_3 кладут кружок из инертного материала, чтобы не взмучивать в опыте сорбент. Затем осторожно вносят в колонку 5-6 мл раствора, содержащую смесь катионов, добавляя по 3-4 капли 2 н. растворов Mn^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} . Открывают кран колонки и фильтруют раствор через сорбент. На колонке образуются три зоны: в верхней части хроматограммы – коричнево-бурая зона (Fe^{3+}), ниже – голубая зона (Cu^{2+}), под которой располагается розовая зона (Co^{2+}).

Катионы из колонки вымывают сначала водой до полного удаления, а затем 2 н. раствором азотной кислоты. Для получения более концентрированного раствора рекомендуется первые порции фильтрата, не содержащие исследуемых катионов (это свободный объем колонки), отбросить и собирать фракции с момента появления в них ионов NH_4^+ , которые обнаруживают с помощью гексанитрокобальттитана натрия.

Фракцию I получают путем вымывания катионов водой из колонки до появления в фильтрате ионов марганца (капельная реакция на фильтровальной бумаге с бензидином в аммиачной среде). Эта фракция может содержать Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Фильтрат бесцветен. Во второй приемник собирают фракцию II до начала вымывания ионов Co^{2+} , который определяют по появлению розовой окраски в капле фильтрата. Фракция II содержит Mn^+ и следы Ba^{2+} ; фильтрат бесцветен. В третий приемник собирают фракцию III до появления ионов меди, о присутствии которых судят по окрашиванию фильтрата в голубой цвет или же определяют их капельной реакцией на фильтровальной бумаге с рубеоноводородной кислотой по образованию черного пятна. Если ионы Cu^{2+} отсутствуют в растворе, то фракции III и IV собирают вместе.

Фракция III может содержать следующие катионы: Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и Ag^+ . Фильтрат окрашен в розовый цвет.

В четвертый приемник собирают фракцию IV до полного вытеснения ионов меди; замечают вымывание голубой зоны из колонки. Кроме того, в этот фильтрат собирают еще несколько бесцветных капель раствора, в которых могут содержаться ионы свинца. Таким образом, фракция IV может содержать ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} . Фильтрат - голубого цвета.

В пятый приемник собирают фракцию V до полного вымывания ионов Fe^{3+} , промывая колонку 2 н. HNO_3 . Фракция V часто бывает мутной вследствие гидролиза соли железа. Фильтрат перед исследованием подкисляют 2 н. HNO_3 для растворения осадка гидрогеля гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эта фракция может содержать ионы алюминия, ртути (II), железа (III), хрома и следы висмута (III) и ртути (I).

В шестой приемник, при промывании колонки азотной кислотой собирают фракцию VI, содержащую ионы висмута и ртути (I), (К.М. Ольшева, 1972). Уместно напомнить, что данный автор имеет богатый опыт работы с сорбентами, особенно на оксиде алюминия. Ею также хорошо изучены свойства данного сорбента, используемого не только для сорбции веществ из водных растворов, но и в качестве катализатора химических реакций.

Напомним методику расчёта валового содержания (например, в твёрдой фазе почвы тяжёлого металла — марганца), используя приём добавок.

Задача 2.1. Вычислить массовую долю (%) Mn в почве, если известно, что массу почвы 0,5 г растворили в концентрированных кислотах, а раствор разбавили водой до 200 мл. Отобрали 4 одинаковые (по 50 мл) порции раствора и к каждой добавили равные объёмы стандартных растворов марганца, содержащих соответственно в мкг/мл Mn — 0; 2; 4 и 6.

Затем на атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность для линии Mn = 279,48 нм в пламени ацетилен-воздух. Получили ряд значений: 0,225; 0,340; 0,455; 0,570.

Решение. Принимаем концентрацию исследуемого раствора за C_x . Тогда концентрации других измеряемых растворов будут равны: $C_x/2$; $(C_x/2) + 1$; $(C_x/2) + 2$; $(C_x/2) + 3$ мкг/мл. Строим график: на оси (x) произвольно выбираем точку $C_x/2$ и откладываем в масштабе от нее вправо точки $(C_x/2) + 1$ и т.д. На оси ординат (y) из точки $C_x/2$ откладываем полученные значения оптической плотности. Точки соединяем прямой, которую продлеваем до пересечения с осью x. Это будет точка с 0 концентрации. Длина обрезка по оси (x) $0 - C_x/2 = 2,0$ мкг/мл, следовательно, сама величина $C_x = 4$ мкг/мл. Теперь можно рассчитать массовую долю Mn в почве по выражению, подставив известные значения:

$$m = \frac{4,0 \cdot 10^{-6} \cdot 200 \cdot 100}{0,5} \cong 0,16\% \text{ или } 160 \text{ мг/100 г. почвы.}$$

2.2. Анализ раствора смеси катионов в присутствии анионов Cl^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-}

К раствору, содержащему катионы пяти аналитических групп, приливают избыток водного раствора HCl до полного осаждения хлоридов Pb, Ag и Hg (хлориды данных элементов образуют труднорастворимые осадки). При этом осадки фосфорнокислых солей металлов растворяются. В осадках остаются PbCl_2 , AgCl и HgCl_2 , а также сульфаты соответствующих катионов

(Ca, Ba, Sr, Cd, Be). Анализ катионов проводят по методике, принятой в аналитической химии (Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин, 2004). В этой связи в качестве кислотного десорбента наиболее эффективно применять водный раствор HNO_3 .

Работа № 3. Очистка и выделение свободных органических кислот на ионитах

При изучении масштаба водной миграции (МВМ) водорастворимых органических веществ и их компонентного состава в почвах тайги приходится выделять из сорбентов как собственно кислоты, так и различные по природе и их соли (гетерополярные, комплексные...). Количественное определение органических кислот (алифатических, ароматических..., фульвокислот) предусматривает, что их кислотные функциональные группы не содержат катионов. Свободные органические кислоты наиболее полно проявляют свои кислотные, аллелопатические и комплексообразующие свойства. Наряду с этим органические вещества, находящиеся в растворе в форме кислот, имеют наиболее реальную молекулярную массу (ММ), которую оценивают в опытах с помощью систематизированной гель-хроматографии.

Появление в почвенных растворах ионов железа и кальция способствуют формированию в микроразделах почвы более высокомолекулярных компонентов гумусовых веществ. В почвах тайги специалистами нередко диагностируются ММ на уровне 100 000 и более дальтон. Причем, определение величин ММ ими проводится только на одной колонке с гелем - декстрана Сефадекс G-100 - с высоким порогом разделения. Свободные кислоты, например, щавелевая, лимонная — интенсивно гидролизуют ассоциаты гумусовых веществ до мономеров, которые и являются активными мигрантами. К тому же в подзолистых почвах наблюдается явный дефицит комплексообразователей – ионов кальция, азота и других. Вообще молекулярную массу любого вещества легко рассчитать самостоятельно и таких некорректных величин молекулярных масс ФК и гуминовых кислот в почвах тайги можно избежать. Еще раз напомним: солевые формы гумусовых веществ имеют значительно большие величины ММ, чем кислотные. Но это свидетельствует о плохой очистке препаратов гумусовых соединений с помощью диализа, ионообменной сорбции на ионитах, гель-фильтрации.

Цель работы: очистка и выделение свободной уксусной кислоты из её соли (CH_3COONa) на катионите КУ-2 в H^+ форме.

Известно, что при пропускании раствора ацетата натрия через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ форме, происходит гидролитическое расщепление соли с выделением эквивалентного количества CH_3COOH по выражению:



Поскольку константа диссоциации уксусной кислоты очень низкая, равная $1,75 \cdot 10^{-5}$, поэтому в правой части уравнения (37) запись кислоты дана в недиссоциированной форме. При фильтрации водного раствора кислота удаляется из колонки и собирается в колбочку для анализа.

Ход работы. Часть 1. Подготовка хроматографической колонки и сорбента (катионита в H^+ форме). В качестве колонок наиболее часто применяют стеклянные колонки диаметром 12-15 мм и высотой $h = 120-150$ (300 мм).

Подготовка катионита. Воздушно-сухую навеску катионита помещают в мерный стакан, заливают насыщенным раствором хлорида натрия и выдерживают в течение **24 ч** (вся масса ионита должна находиться под раствором). Через 24 ч раствор удаляют, а ионит отмывают водой декантацией (жидкость сливают после осаждения зерен на дно стакана). Набухший ионит переносят в колонку, в которую предварительно на 1/3 её объема заливают воду, чтобы исключить попадание пузырьков воздуха в пространство между зернами ионита. Обычно катионит занимает половину объема колонки. Необходимо помнить, что над слоем катионита все время должна находиться небольшой слой жидкости – примерно 0,5 см.

Перед использованием любых ионитов их очищают от посторонних примесей (железа, органических веществ) путем обработки в больших химических стаканах (или на крупных фильтрах-воронках в динамике) растворами кислот и щелочей. Для получения определенных солевых форм ионитов проводят промывание навесок ионитов в колонках (или фильтра-воронках № 3) соответствующими растворами солей и щелочей. Способ обработки ионитов выбирают в зависимости от их марки. В рассмотренных здесь работах по разделению ионов будут применяться лишь сильнокислотные катиониты в H^+ форме и высокоосновные аниониты в Cl^- -форме. В связи с этим в дальнейшем будут приведены способы подготовки ионитов только для указанных случаев.

1-й — для удаления из ионитов примесей железа (III) сорбенты промывают раствором HCl . Ионит помещают в колонку и пропускают через нее 2 н. раствор HCl до полного удаления из колонки ионов Fe^{3+} (проба с гексацианоферратом (II) калия). После промывания кислотой уровень жидкости в колонке спускают до верхнего слоя катионита и отмывают катионит от избытка кислоты дистиллированной воды (4-5-ти кратный объем).

2-й — для удаления из катионита органических примесей приливают в колонку 10%-ный раствор $NaOH$, оставляя его в контакте с катионитом на 30-40 мин. После этого раствор из колонки удаляют, а к иониту прибавляют свежую порцию раствора щелочи. Такую обработку проводят 3-4 раза до исчезновения окраски раствора щелочи.

Контроль чистоты катионита нужно вести не только по цвету фильтрата, но и по его окисляемости. Окисляемость фильтрата должна достигать окисляемости дистиллированной воды. Определение окисляемости следует проводить по методике, представленной в ГОСТе («Иониты»).

После пропускания щелочи катионит долго промывают дистиллированной водой и переводят катионит из натриевой в водородную форму с помощью 0,1 н. раствора HCl.

3-й — для удаления органических примесей из высокоосновного анионита (АВ-17) его промывают 4%-ным раствором NaOH, а из среднеосновного анионита (ЭДЭ-10) — 2%-ным раствором соды — Na₂CO₃.

Контроль чистоты анионита проводят по цвету, окисляемости и отрицательной реакции в фильтрате на присутствие Cl⁻ (проба с AgNO₃). Отмывают анионит от избытка щелочи охлажденной прокипяченной дистиллированной водой, не содержащей CO₂, до нейтральной реакции по фенолфталеину. Приготовленный анионит в OH⁻ форме представляет собой высокополимерное основание. Для получения анионита в Cl⁻ форме прежде всего через эту же колонку пропускают 200-250 мл 2М раствора HCl до выравнивания концентраций исходного раствора и вытекающего фильтрата. Отмывку высокоосновного анионита от избытка кислоты проводят водой и этиловым или метиловым спиртом (редко). Переведенный таким образом в Cl⁻ -форму анионит может быть использован для проведения хроматографических разделений простых и сложных ионов. Его хранят в стеклянной банке с притёртой пробкой.

3.1. Методика регенерации ионообменных синтетических смол

Регенерация катионита. Проводится в динамике: колонку присоединяют к склянке с нижним тубусом (она должна стоять выше колонки) с титрованным 2 н. раствором HCl. Открывают кран хроматографической колонки (и зажим тубуса) и пропускают раствор десорбента через смолу со скоростью 1 мл/мин. Регенерацию заканчивают, когда концентрация HCl в элюате будет равна исходной концентрации C_{исх.}

Затем катионит отмывают от кислоты и, в частности, от хлорид ионов: реакция с AgNO₃ и по индикатору метиловому оранжевому. При желтой окраске — КУ-2, полностью отмывтый от кислоты. В такой форме катионит и используют для опытов.

Регенерация анионита. Перевод анионита в Cl⁻ форму проводят также раствором 2 н. HCl в динамике. Завершают регенерацию, когда концентрация ионов Cl⁻ в элюате будет равна аналогичной в исходном растворе. Cl⁻ ионы определяют меркурометрическим методом (А.П. Крешков, 1976). Затем анионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой (не содержащей CO₂) или этиловым спиртом. На этом процесс подготовки смолы завершается. Отметим, что сорбция ряда катионов на анионите АВ-17 в Cl⁻ форме протекает за счет реакций комплексообразования (например ионов Zn²⁺ с ионами Cl⁻ → [ZnCl₄]²⁻ и сорбции. При последующем промывании колонки водой эти комплексы Zn разрушаются, а катионы Zn²⁺ перемещаются в элюат.

Аниониты можно регенерировать и переводить в другие формы — нитратные, фосфатные, оксалатные, цитратные, фульватные, сульфатные, в зависимости от цели исследований. Это очень интересный прием.

После подготовки колонки и смолы приступают к приготовлению водного раствора ацетата натрия: отвешивают 2 г кристаллогидрата CH_3COONa и переносят аккуратно в колбу на 50 мл, доводя объем водой до метки. После перемешивания 10 мл полученного раствора пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ форме (~ 10 г сорбента) со скоростью 1 мл/мин.

При фильтрации щелочного раствора CH_3COONa (рН раствора 8,4) происходит диссоциация соли и образование молекул CH_3COOH . Последнюю (уксусную кислоту) вымывают из колонки дистиллированной водой до нейтральной реакции элюата (реакция и индикатором метиловым оранжевым). Фильтрат и промывные воды объединяют в колбу на 100 мл, доводят водой до метки. Отбирают 10 мл фильтрата и титруют 0,05 н. раствором NaOH с фенолфталеином (2-3 капли). Содержание CH_3COOH рассчитывают в мг на 1 л раствора по выражению:

$$C = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 1000 \cdot \mathcal{E}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{титр.}}} \quad (38)$$

где: N_{NaOH} — нормальность NaOH ;

V_{NaOH} — объем щелочи, мл,

$\mathcal{E}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ — эквивалент уксусной кислоты, равный ее молекулярной массе (ммоль),

1000 — пересчет на 1 л,

$V_{\text{титр.}}$ — объем раствора, взятого для титрования (мл).

Работа № 4. Изучение сорбции органической кислоты из водного раствора на активированном угле (получение и анализ изотермы сорбции)

Данная работа актуальна по следующим позициям: во-первых, она позволяет потренироваться в снятии изотерм сорбции органических кислот на разных сорбентах, установив их емкость поглощения в отношении изучаемых веществ почвенных растворов; во-вторых, глубже изучить сорбционные свойства и очистку сорбентов.

При изучении компонентного состава и свойств ВОВ в таёжных ландшафтах с помощью МСЛ необходимо располагать информацией о ёмкости сорбента по отношению к сорбату. Одним из уникальных, хорошо изученных и доступных сорбентов для этих целей является активированный уголь. Лучше использовать низкозольный уголь марки «карболен» или БАУ (древесный активированный уголь для хроматографии). Высокозольные угли (например, БАУ) также эффективны при сорбции ВОВ из природных почвенных растворов, лизиметрических и речных вод в кислом интервале рН. Но компоненты ВОВ с кислотными свойствами, весьма активно сорбируются

частицами такого угля, способствуют мобилизации в раствор некоторой массы зольных элементов — Fe, Ca, Si, которые влияют на соотношение компонентов в составе ВОВ и их свойства. В частности, увеличивают их молекулярную массу ВОВ и долю фульвокислот. Емкость сорбента узнают, изучая форму и подъем изотермы сорбции, сопоставив полученные результаты опытов с математическими формулами Ир. Лэнгмюра, Фрейндлиха, Генри, БЭТ; анализ изотерм можно провести и с их линейными выражениями (И.М. Яшин, 1972, 1974).

Цель работы: исследование зависимости сорбции органической кислоты (уксусной, щавелевой, лимонной, янтарной, фумаровой..., фульвокислот, выделенных препаративно из гор. В_h подзола) на активированном угле от её концентрации в динамике (или статике – в колбочках). Используется метод переменных концентраций, другие параметры не изменяются.

Задача опыта: построение графика изотермы сорбции в координатах: по оси (x) — равновесная концентрация C_p, по оси (y) — величина удельной сорбции кислоты (мг/г); проверка приложимости уравнений Фрейндлиха и Ир. Лэнгмюра к полученным эмпирическим данным.

Введение (немного теории).

Снятие изотермы сорбции органической кислоты на активированном угле проводится методом переменных концентраций, в динамике. При этом величина сорбции (при m_{угля} = const) зависит от концентрации исходного раствора. Если концентрация кислоты выражена в моль/л, то количество её молей, поглощённое на 1 г сорбента, можно найти по выражению:

$$m/g = (C_0 - C_p) \cdot V/1000 \quad (39)$$

где: g — использованная в опыте масса угля (г),
m — количество поглощенных молей кислоты,
C₀ и C_p — соответственно исходная и равновесная концентрации кислоты в растворе, моль/л; последнюю откладывают на оси «x»,
V — объем раствора, прошедшего через колонку (мл),
1000 — для расчета ммольей.

Величины m/g откладывают на оси «y».

В ряде случаев при сорбционном взаимодействии можно допустить проявление своего рода конкуренции растворенного вещества и растворителя и объяснить этим непрерывное возрастание емкости поглощения при увеличении концентрации раствора. Подобная зависимость выражается эмпирической формулой Фрейндлиха:

$$m/g = kC_p^{1/n} \quad (40)$$

где m/g — сорбция, моль/г; C_p — равновесная концентрация, моль/л; k и 1/n — эмпирические константы, определяемые на графике прямой линии, полученной логарифмированием уравнения Фрейндлиха:

$$\lg m/g = \lg k + 1/n \lg C_p \quad (41)$$

Восстановив перпендикуляр из точки, равной единице на оси (x), до пересечения с прямой и, экстраполируя его на ось (y), получим искомые значения констант: $1/n - \operatorname{tg} \alpha$, а k — характеризует сорбируемость кислоты углём. Величина $1/n$ обуславливает степень отклонения кривой $m/g = f(C_0)$ от линейного вида. Указанная исходная кривая в координатах: $m/g - C_p$ и является изотермой сорбции. Если 3-4 реальных значений величин сорбции удовлетворительно ложатся вблизи кривой, то это означает, что в области средних и высоких концентраций кислоты сорбция сопровождается, по всей вероятности, формированием полимолекулярных слоёв молекул органической кислоты на частицах активированного угля.

Другая точка зрения на механизм сорбции предложена Ир. Лэнгмюром. По мнению автора, сорбционное насыщение поверхности сорбента (активированного угля при молекулярной сорбции слабо диссоциирующих веществ) ограничено заполнением в основном активных центров частиц поглотителей; каждый такой центр обладает лишь мономолекулярной сферой действия. При увеличении концентрации исходного раствора сорбция возрастает лишь до известного предела — сорбционного насыщения, когда устанавливается равновесие между массой сорбата (сорбируемого вещества) в растворе и в сорбенте. Изотерма сорбции «выходит» на плато. Дальнейшее увеличение $C_{исх}$ в растворе уже не изменяет величину сорбции и не сказывается на форме кривой.

По мере вытекания изучаемого раствора из колонки следят за появлением в фильтрате кислоты. В начале опыта из колонки вытекает чистый растворитель (вода). Объем вытекающего из колонки чистого растворителя до проскока органической кислоты, т.е. удерживаемый объем V_R , будет зависеть от концентрации исходного раствора согласно формуле:

$$V_R = \frac{a}{c} \quad (42)$$

где: a — величина адсорбции кислоты на угле (мг/г),

c — исходная концентрация кислоты в растворе (мг/л).

Величину удельного удерживаемого объема $V_{R,m}^0$ для каждой колонки рассчитывают по формуле:

$$V_{R,m}^0 = \frac{V_R}{m} \quad (43)$$

где: m — масса адсорбента в колонке, г;

V_R — объем фильтрата до проскока кислоты (мл).

Зная исходную концентрацию кислоты в растворе c и значение V_R для каждой концентрации по формуле $V_R = \frac{a}{c}$ рассчитывают величину адсорбции $a = c \cdot V_R$ (моль/г). Чаще используют размерность ммоль/г сорбента.

Ход работы. Готовят хроматографические колонки и исходный (маточный) раствор органической кислоты (1 н.). 1,0 н. Фульвокислоты выделяют из гор. В_h песчаного подзола (здесь содержится наибольшая масса нативных солей фульвокислот 2,8-4,2% и более, связанных с ионами Fe(III) и Al³⁺) 0,1 н. водным раствором H₂SO₄ с последующей их сорбцией на активированном угле. Отмывают ФК прямо на сорбенте 0,1 н. H₂SO₄ от ионов Fe³⁺. Десорбцию молекул ФК из массы угля проводят сначала 90%-м водным ацетоном и водой (эти фильтраты объединяют), а затем 1%-м водным NH₄OH до обесцвечивания элюата. И ацетон, и аммиак полностью удаляются на водяной бане из аликвота (100 мл), используемого для анализа. Дополнительно фульваты очищают от катионов и анионов с помощью ионитов, получая низкозольные препараты фульвокислот. Эти препараты в дальнейшем используют для экологических опытов. Затем колонку с углем регенерируют: сначала пропускают 2-5% раствор NH₄OH, дистиллированную воду, а затем 2-3 суток уголь отмывают от ионов Fe³⁺ 0,5 н. H₂SO₄. Избыток минеральной кислоты удаляют водой (качественная реакция с раствором BaCl₂).

Подготовка угля к опыту. Активированный уголь марки БАУ (или ОУ, «Карболен») измельчают в фарфоровой ступке, просеивают на сите № 0,5 мм (с крышкой) и отбирают фракцию не проходящую через сито 0,25 мм. Уголь отмывают от пыли и высушивают в сушильном шкафу при t° ~ 105°C. На технических весах взвешивают 5 навесок по 10-20 г угля и каждую его порцию засыпают в стеклянные колонки с краном. В нижнюю часть колонки помещают кружок из капрона или небольшой тампон из ваты. Колонки укрепляют на штативах строго вертикально. Промывают уголь 0,1 н. H₂SO₄ (по 25 мл) и отмывают от избытка H₂SO₄. Готовят рабочие растворы органической кислоты (мг/л): 5,0; 10; 20; 50; 100 (для CH₃COOH — 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,15 н.). Колонки и колбы нумеруют.

Открывают краны колонок и следят за тем, во-первых, чтобы над столбиком сорбента постоянно находился слой раствора не менее 0,5 см, и во-вторых, чтобы в слое угля не образовывались воздушные пробки (пузырьки) из-за прерывания фильтрации. В каждую колонку приливают раствор органической кислоты в соответствии с № склянок (элюатов) и колонок.

Скорость фильтрации — 1 мл/мин. В первых порциях элюата отмечают появление кислоты в каждой колонке (с кончика края колонки берут каплю и переносят на индикаторную бумагу). Отмечают объем растворителя для 5 колонок до проскока кислоты (завершение сорбции): прибавление раствора в колонки заканчивают. Рассчитывают величину V^o_R:

$$V^o_R = V_R/m \quad (44)$$

По формуле $V^o_R = V_R/C_p$ рассчитывают удельную величину сорбции кислоты активированным углем (а). По полученным данным строят график изотермы сорбции, принимая, что $a = f(C_p)$. Взяв их обратные величины,

строят график прямой линии изотермы сорбции в координатах $1/a$ (ось y) — $1/C_p$ (ось x). По экспериментальным данным на графике находят константы a_{\max} и b в уравнении Лэнгмюра $a = a_{\max} \cdot (b \cdot C_p / 1 + b \cdot C_p)$, если опытные значения сорбции удовлетворительно ложатся на график прямой линии. Все полученные данные заносят в табл. 3 (в рабочую тетрадь).

Количество органической кислоты в элюатах из-под сорбционных колонок рассчитывают по выражению:

$$M = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot n \cdot V_o}{V_{\text{ал}} \cdot m} \quad (45)$$

Таблица 3.

Сорбция органической кислоты активированным углем БАУ

№ колонки	Масса сорбента, г	Концентрация растворов, г·экв/см ³	Объем фильтра-та до проскока V_R , см ³	Удельный удерживаемый объем V^o_R , см ³ /г	Удельная сорбция а, г·экв/г (мг/г)	Для уравнения Лэнгмюра		Для уравнения Фрейндлиха	
						$1/C_p$	$1/a$	$\lg C_p$	$\lg k$
1	езде	0,01							
2	по	0,02							
3	20 г	0,05							
4		0,10							
5		0,15 н.							

где: V_{NaOH} и n — объем (мл) и концентрация раствора NaOH, используема при титровании (н.);

$V_{\text{ал}}$ — объем аликвоты (10-20 мл), взятого для титрования (мл),

m — масса сорбента (г),

V_o — общий объем кислоты, пропущенный через колонку с сорбентом (мл).

Параллельно оттитровывают щелочным раствором аликвоты исходных концентраций органической кислоты.

Количество поглощенной углем органической кислоты можно также рассчитать по формуле:

$$M = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot V_o}{V_{\text{ал}} \cdot m} \quad (46)$$

где: V_1 и V_2 — объемы растворов NaOH, пошедшие на титрование соответственно аликвот (по 10 мл) анализируемого и исходного растворов органической кислоты,

V_o — общий объем кислоты, пропущенный через колонку с сорбентом (мл),

$V_{\text{ал}}$ — объем аликвота (мл) для титрования,

m — масса угля в колонке (г),

n — нормальность (или иная концентрация) раствора органической кислоты в вариантах опыта.

Напомним используемые в опытах растворы с разной концентрацией веществ. Тем более, что их придется самим часто готовить.

4.1. Единицы концентрации веществ

Среди единиц концентраций следует отметить массовую долю, выражающую отношение массы компонента системы к общей массе изучаемой системы. Результаты анализа выражают в процентах (% — сотая доля), промиллях (тысячная доля, ‰ или ppt), в миллионных долях (млн.⁻¹; в англоязычной специальной литературе известна как величина ppm — parts per million). Величина мг/кг соответствует 1 ppm.

Основной единицей количества вещества в международной системе единиц СИ является моль. Соответствующими дробными единицами моля 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁶ являются децимоль (дмоль), сантимоль (смоль), миллимоль (ммоль) и микромоль (мкмоль).

Количество вещества обозначают символом «n». Так, количество вещества ионов SO₄²⁻ записывают как n (SO₄²⁻).

Символом M обозначают молярную массу вещества, рассматриваемую как масса, отнесённая к количеству вещества. Единицей молярной массы является кг·моль⁻¹, а также г·моль⁻¹, г·ммоль⁻¹.

Например, для кальция молярная масса равна M(Ca²⁺) = 40,08 г·моль⁻¹; M(Ca²⁺) = 0,04008 г·ммоль⁻¹; а миллимоль-эквивалент кальция равен M(1/2Ca²⁺) = 0,02004 г·ммоль⁻¹.

Выражение «молярная концентрация» (число молей растворенного вещества, деленное на объем раствора) в виде символа «C» для серной кислоты соответствует выражению C (1/2 H₂SO₄) = 0,1 моль·л⁻¹. А с (H₂SO₄) = 0,1 моль·л⁻¹ соответствует 0,1 M H₂SO₄.

Для перехода от количества вещества (моль) к его массе (кг, г ...), необходимо число молей изучаемого вещества умножить на величину его молярной массы. Так, если в растворе имеется 50 ммоль SO₄²⁻ ионов (а моль-масса SO₄²⁻ равна 96 г/моль или 0,096 г·ммоль⁻¹), то умножив M на C, получим массу (m): 50 ммоль·0,096 г/моль = 4,80 г ионов SO₄²⁻ в 1 кг раствора.

Работа 5. Изучение сорбционных равновесий (кинетики сорбции) из водных растворов карбоновых кислот на активированном угле кондуктометрическим методом

Введение

В работе исследуют влияние концентрации алифатических органических кислот на величину сорбции при постоянных температуре, количестве сорбента и переменных значениях времени взаимодействия сорбента с сорбатом. Для исследования используют водные растворы карбоновых кислот, например щавелевой, янтарной, малеиновой, глутаровой и др. Величина

сорбции при достижении адсорбционного равновесия устанавливается методом измерения электрической проводимости растворов по времени.

Напомним, что данная величина характеризуется удельной и эквивалентной проводимостью. Электрическое сопротивление проводника (R) связано с удельным сопротивлением (ρ) выражением:

$$R = \rho \cdot l/S \quad (47)$$

где: l — длина проводника (см);

S — площадь поперечного сечения проводника (см²);

ρ — удельное сопротивление проводника.

Удельная электрическая проводимость κ — величина, обратная удельному сопротивлению $\kappa = 1/\rho$. Из уравнения (47) следует:

$$\kappa = 1/\rho = (1/R) \cdot (l/S) \quad (48)$$

Единицей измерения удельной электрической проводимости в физике является Ом⁻¹·см⁻¹ или См/м (читается — сименс на метр) в почвоведении. Поскольку растворы электролитов (как и другие проводники) подчиняются закону Ома: $R = V/I$, то $\kappa = (I/V) \cdot (l/S)$. Напомним, что удельная электрическая проводимость раствора — это электрическая проводимость раствора, заключенного между 2-мя параллельными электродами при $S = 1$ см² на расстоянии 1 см один от другого.

Эквивалентная электрическая проводимость представляет собой электрическую проводимость некоторого объема электролита, содержащего 1 г-экв. растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Единицей измерения эквивалентной электрической проводимости является См·м²/моль или Ом⁻¹·г/экв./см².

Выражается формулой:

$$\Lambda_v = \kappa \cdot V \quad (49)$$

где V — разведение, объем раствора (мл), содержащего 1 г-экв. растворенного вещества. Или то же выражение, но через концентрацию:

$$\Lambda_v = \kappa/c \quad (50)$$

Последовательность выполнения работы:

- 1) Определить константу прибора (см. ниже),
- 2) Установить зависимость удельной электрической проводимости раствора органической кислоты (сорбат) от разведения (концентрации). Удельную электрическую проводимость раствора измерить не менее, чем при 8-10 разведениях,

3) Построить калибровочный график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации сорбата. График использовать для определения равновесных концентраций сорбата при сорбции кислот,

4) Константа моста Кольрауша. Для определения константы прибора (ϕ) применяют стандартные растворы, удельные электрические проводимости которых известны для широкого диапазона температур. К стандартным растворам относится 0,02 н. KCl. Данным раствором ополоснуть стакан с введенными в него электродами, налить 50 мл этого раствора, термостатировать и измерить на компенсационной схеме сопротивление раствора. При измерении следует подобрать три значения сопротивления R_m (например, 100, 200, 300 Ом), при которых точка компенсации находится в средней части шкалы реохорда, и для каждого значения R_m рассчитать R_x . Расхождение между параллельными измерениями не должно превышать 2-3 Ом. Константу прибора вычислить по уравнению:

$$\phi = \kappa_{\text{табл}} \cdot R_x(\text{ср.}) \quad (51)$$

5) Изучить кинетику сорбции органической кислоты на активированном угле из водного раствора данной концентрации измерением удельной электрической проводимости, при разных (30 с, 1 мин, 5 мин, 15 мин, 30 мин) интервалах времени. На основе экспериментальных данных рассчитать постоянные параметры изотерм сорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха,

б) Адсорбционное равновесие изучить методом измерения электрической проводимости растворов кислоты на обычных компенсационных схемах, используя для этого открытые схемы с барабанным реохордом.

Ход работы.

В термостатированную ячейку, тщательно вымытую дистиллированной водой, налить 50 мл исследуемого раствора кислоты, погрузить в нее платиновые электроды, установить на контактном термометре термостата заданную температуру и выдержать ячейку в заданном температурном режиме не менее 10 мин при непрерывном перемешивании при помощи магнитной мешалки. Электроды подключить к схеме измерения и измерить сопротивление раствора. Последовательность разбавления провести (не менее 8 раз), отбирая 25 мл раствора пипеткой и этой же пипеткой, не ополаскивая ее, добавить 25 мл дистиллированной воды той же температуры. Хорошо перемешать раствор и измерить его сопротивление, которое пересчитать на удельную электрическую проводимость $\kappa = \phi/R$. Полученные значения удельной электрической проводимости в зависимости от концентрации раствора нанести на график: $\kappa = f(c)$.

Изучение сорбционного равновесия нужно провести в той же термостатированной ячейке и при тех же условиях. После того как в растворе установится заданная температура, следует измерить еще раз сопротивление и проверить его по калибровочному графику, внося соответствующие исправления. Затем в бюксе с крышкой быстро взвесить 0,5 г активированного угля и всыпать его в исследуемый раствор; при непрерывном перемешива-

нии измерить сопротивление через определенные промежутки времени (30 с, 1 мин, 5 мин...). Время отмечать по секундомеру. Постоянство значений сопротивления на реохорде Р-38 указывает на достижение сорбционного равновесия в растворе данной концентрации. Подобные измерения провести для трех-четырех концентраций при постоянной температуре. Полученные сопротивления пересчитать на удельную электрическую проводимость раствора и по калибровочному графику $\kappa = f(c)$ определить равновесные концентрации C_p сорбата.

Зная исходную концентрацию вещества в растворе C_0 , его начальный объем V_0 и количество сорбента g , рассчитать количество сорбированного вещества A в моль/г по формуле: $A = (c_0 - c_{\text{равн}})/(1000 \text{ г})$. Полученные значения нанести на график $A = f(c_{\text{равн}})$ и охарактеризовать с помощью уравнения Ленгмюра. Рассчитать постоянные A_{max} и b . Результаты опыта занесены в табл. 4 и 5.

Таблица 4.

Зависимость удельной электрической проводимости (при сорбции) от концентрации

Время, с	R_1 , Ом	κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	C_0 , ммоль/л	C_p , ммоль/л	A , ммоль/г	$1/A$	$1/C_p$

Таблица 5.

Константы сорбционного процесса (кинетика поглощения органической кислоты активированным углем)

Органическая кислота, $C_{\text{исх}}$, моль/л	Сорбент	A_{max}	Константа сорбционного равновесия, b	Время (t) установления сорбционного равновесия

Глава 3. Математическая обработка результатов химических анализов (для однородной выборки)

Это очень важный этап аналитической диагностики веществ. Вначале предусматривается оценка типа распределения погрешностей (нормальное, логнормальное, Вейбулла). Если кривая плотности нормального распределения симметрична, т.е. подчиняется закону распределения случайных величин Гаусса, то далее можно использовать известную формулу: $\bar{x} = \sum x_i / n$, где \bar{x} — n — число измерений; x_i — значение отдельного измерения. Важными характеристиками среднего значения \bar{x} являются дисперсия $\delta^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / n - 1$ и коэффициент вариации $V = \sigma / \bar{x} \cdot 100$. Дисперсия отражает однородность изменений. Однако при наличии в той или иной природной системе (почве, водах) органических лигандов и ионов переходных металлов возможно периодическое изменение концентраций, например рН ионов

тяжелых металлов; а дисперсия признака может стать явно неоднородной. Поэтому только математическая диагностика случайных ошибок на основе вариационной статистики в экологии, почвоведении уже недостаточна. Для проведения опытов с заданной точностью ($\Delta = \sigma_o / \bar{x}$, σ_o – среднеарифметическое значение среднеквадратичного отклонения σ равно $\sigma_o = \sigma / \sqrt{n}$) и достоверностью следует знать некое минимальное число измерений (52):

$$N_{\min} = \sigma^2 \cdot t^2 / \sigma_o^2 = K_v^2 \cdot t^2 / \Delta^2, \quad (52)$$

где: K_v – коэффициент вариации, устанавливается в рекогносцировочных опытах; %;

Δ – точность задается наблюдателем, но не должна быть выше, чем у прибора, например 3%;

t – критерий Стьюдента, берется из таблиц – при 0,95, $n = 5$,

$t = 2,77$.

Тогда $N_{\min} = 15^2 \cdot 2,77^2 / 7^2 = 39$.

Отсюда следует, что чем вариабельнее значение признака, в почве тем большее число измерений предстоит совершить, чтобы достичь тех параметров точности и достоверности, которые исходно были определены исследователем. В статистике есть один из приемов оценки грубых ошибок аналитических опытов; это так называемое «правило трех сигм» (3σ)⁴. По мнению авторов данной методики, разброс случайных величин от их среднего значения \bar{x} не должен превышать $x_{\max} = \bar{x} \pm 3\sigma$. Для лабораторных опытов, в которых не изменяются масса и энергия веществ, подобная шкала оценки ошибок измерений приемлема. Для нативных экосистем и их компонентов, где непрерывно изменяется масса и энергия веществ, рассматриваемый подход некорректен из-за неоднородности выборки. Проиллюстрируем это на примере изучения выноса ВОВ из гор. A_0 – лесной экосистемы. Вследствие заметной дифференциации в пространстве и времени запасов лесной подстилки вынос ВОВ существенно различается в разных точках пространства. Реальные значения выноса, полученные методом сорбционных лизиметров, например, для биогеоценоза подзоны южной тайги составляют: 48; 32, 71; 29 и 80 г/м²·год⁻¹. Тогда $\bar{x} = 52$ г/см²·год⁻¹, а среднеквадратичное отклонение $\sigma = 22,9$ г/м²·год⁻¹. Полная запись величины выноса ВОВ из гор. A_0 составит $x = \bar{x} \pm \sigma = 52 \pm 22,9$ г/м²·год⁻¹. То есть эти данные не подчиняются правилу $\bar{x} \geq 3\sigma$. С математической точки зрения значения 80 и 71 нужно признать как грубые промахи. С экологической позиции любые величины интересны и требуют индивидуального осмысления. И значения 80 и 71 г/м²·год⁻¹, это вполне очевидно, следует оставить, поскольку они отражают генетические черты функционирования фитоценозов. Более правильно масштаб миграции ВОВ в данной точке пространства следует представить в виде (53):

⁴ Для однородной выборки.

$$x = (m_{\max} - m_{\min}) : \bar{x} = (80-29):52 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1} \quad (53)$$

где 52 — средняя величина масштаба миграции $C_{\text{орг}}$ ВОВ.

Экспериментальные данные следует оценить по уровню их достоверности. Проиллюстрируем это примером.

Допустим, в 1-м варианте полевого опыта масштаб выноса $C_{\text{орг}}$ ВОВ из гор. А₀ в еловом лесу Подмосковья составил $m_1 = 20(\bar{x}) \pm 0,5(\sigma)$; во втором — $m_2 = 23 \pm 0,6$. Прирост масштаба миграции равен 15%. Он относительно мал и его следует уточнить на основе достоверности по условию $\bar{x} / \sigma_1 \geq 3$. В данном случае проверяется значимость разницы 2-х средних величин $m_1 - m_2 = 3$. Средняя ошибка полевого опыта по выносу ВОВ (54):

$$\sigma_o = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = \sqrt{0,5^2 + 0,6^2} = 0,78 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1} \quad (54)$$

Поэтому $(m_1 - m_2) / \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = 3,0/0,78 = 3,85$, а $3,85 > 3$, следовательно, выявленный прирост масштаба миграции ВОВ в близлежащем слое лесной подстилки А₀ однородного фитоценоза Подмосковья является достоверным.

Важно помнить и о контроле размерностей изучаемых величин, который сводится к тому, что приравниваться и складываться могут только величины одинаковой размерности. Степень точности вычислений должна соответствовать степени точности исходных (добытых в эксперименте) фактических данных, соотносясь с точностью использованного метода анализа.

Таблица 6.

Группировка аналитических методов по классам точности
(В.А. Большаков и др., 1977).

Группы методов конечного определения химических элементов	Класс точности / % точности опытов				
	1	2	3	4	5
	<2	2...5	5...10	10...20	>20
Весовые	+*	+	+	+	+
Объемные	+	+	+	+	+
Фотоэлектроколориметрические		+	+	+	+
Атомно-абсорбционные		+	+	+	+
Полярографические		+	+	+	+
Нейтронно-активационные		+	+	+	+
Пламенно-фотометрические			+	+	+
Спектрографические				+	+

*Примечание: + означает возможность выполнения анализа с данным классом точности

В принципе следует стремиться к использованию доступных и не дорогих методов анализа: объемного, весового и фотоэлектроколориметрии.

Глава 4. От теории сорбции и хроматографии к практике экологических исследований (оценка взаимодействий компонентов ВОВ в экосистеме)

Лизиметрический метод уже давно и успешно используется почвоведомы, агрохимиками, экологами и другими специалистами. Главное достоинство метода — получение фактической информации в реальных почвенно-геохимических ландшафтах. Особенно эффективно применение лизиметрии при изучении современных процессов почвообразования, оценке кислотности почв, миграции веществ в составе удобрений, а также при диагностике степени химического загрязнения почвенного покрова углеводородами нефти, тяжелыми металлами, антигололедными компонентами... Гидрологи применяют лизиметрические устройства, предназначенные для оценки водного баланса почв и грунтов, дополняя их тензиометрами. Почвоведов и экологов больше интересуют миграционные формы продуктов почвообразования и экотоксикантов. Накопленный опыт показывает, что эффективность лизиметрического метода существенно возрастает при его сочетании с хроматографией (сорбционные лизиметры) и радиоактивными индикаторами (Конференция: «Лизиметры в почвенных исследованиях». МГУ. 1998).

Основные положения, определяющие сущность метода сорбционных лизиметров (МСЛ), обстоятельно рассмотрены в работах И.М. Яшина (1973, 1986, 1993, 2003). Ключевыми из них являются: 1) конструктивные особенности используемых сорбционных лизиметров; 2) сорбенты, применяемые при решении конкретных экспериментальных задач; 3) методы фракционирования компонентов ВОВ и органно-минеральных комплексов, сорбированных тем или иным (иными) сорбентами; 4) идентификация индивидуальных органических веществ в растворах соответствующими методами; 5) расчет величин масштаба миграции веществ, коэффициентов мобилизации и миграции.

Ниже рассматриваются основные аспекты МСЛ со стационарными (не меняющимися в процессе опыта) слоями чистых поглотителей.

4.1. Особенности метода и конструкции сорбционных лизиметров

Известно, что при сорбции веществ форма и устройство сорбционных колонок не имеют решающего значения; основным фактором здесь является природа используемого сорбента. В принципе можно использовать любые мелкораздробленные вещества, обладающие высокой активностью и сорбционной емкостью, с обратимым характером поглощения изучаемых соединений почвенного раствора.

На рис. 3 (I, II, III, IV) представлены некоторые конструкции сорбционных лизиметров, используемые для учета форм, масштаба миграции и конвективного переноса веществ в насыщенной влагой почвенном профиле. Движущей силой инфильтрации почвенных растворов в данном случае яв-

ляется гидравлический градиент : потеря напора лизиметрической воды на единицу пути. Нужно учитывать **преимущественные пути** переноса мигрантов, связанные с пространственной неоднородностью сложения и свойств горизонтов почвы. Реальное нисходящее передвижение почвенных растворов заметно отличается от идеального, рассчитанного по уравнению Дарси. Это связано с формированием своеобразных «тяжей», водных каналов, «пальцевидных потоковых структур» и нестабильностью фронта увлажнения.

В конструкциях сорбционных лизиметров I и IV раньше применялись парафинированные цветочные горшки и стеклянные воронки, а впоследствии прочные пластмассовые колонки. В пробке, соединяющей колонку с приемным сосудом, просверливаются два отверстия: одно для связи с атмосферой через шланг, закрываемый тампоном из инертного материала, второе — для выхода в сорбционную колонку. Для этого обычно используются вакуумные шланги.

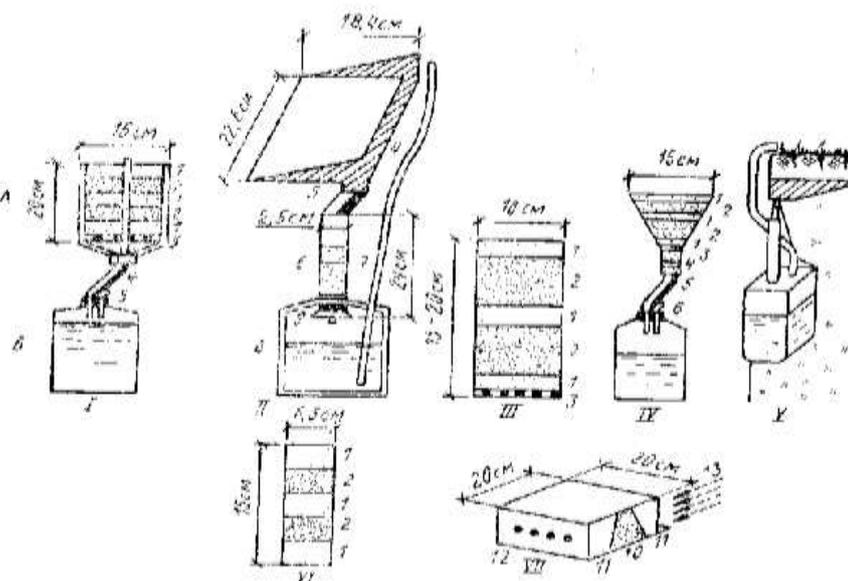


Рис.3. Сорбционные лизиметры. Конструкции I, II, III, IV для сорбции водорастворимых веществ с исходящим током почвенной влаги, V — расположение лизиметрической колонки (конструкции II) в профиле почвы, VI — колонка для сорбции веществ с **восходящим током** почвенной влаги, VII — плексигласовая лизиметрическая колонка для сорбции водорастворимых веществ при боковом внутрипочвенном стоке:

1 — прослой песка (2-2,5 см); 2 — сорбент; 3 — дренаж (слой битого стекла 1,5 см и слой кварцевого песка 3 см); 4 — плоский лизиметр **Шиловой** (покрытый эпоксидной смолой); 5 — толстостенный шланг, соединяющий лизиметр с сорбционной колонкой; 6 — сорбционная трубка; 7 — вакуумный шланг для откачки воды; 8 — приемник почвенных вод; 9 — резиновая пробка с выводной стеклянной трубкой; 10 — прослой песка; 11 — слой сорбента; 12 — отверстия в задней стенке для выхода растворов, прошедших через слой сорбента (Al_2O_3); 13 — направление движения бокового внутрипочвенного стока (**И.М. Яшин, 1973**).

Конструкции I и IV могут иметь «жесткое» сочленение с приемным сосудом, при этом установка их в почвенный профиль, как правило, более

продолжительна по времени, в сравнении с колонками. Конструкции VI и VII предложены А.А. Кашанским (1972) для изучения миграции веществ с восходящим (капиллярно-диффузионным) и боковым потоками почвенной влаги.

Прием избирательного концентрирования некоторых химических соединений сорбентами без их размещения в колонках (использовались полиэтиленовые пакеты) применялся А.Д. Фокиным и Л.О. Карпачевским. А.Д. Фокиным, например, исследовался поверхностный поток веществ (в частности, ВОВ, железа...) в таежном биогеоценозе. С этой целью применялись пластмассовые плоские кюветы со слоем активированного угля, который после опытов и анализировался. Установлена своеобразная экологическая роль наземного мохово-лишайникового покрова, развитого на подзолистых почвах, в избирательном поглощении одних (фосфор) и транзите других (железо) химических элементов.

Недостатки плоских лизиметров, используемых для сбора внутрипочвенной гравитационной влаги: 1. неудобства, связанные с транспортировкой и анализом в лаборатории больших масс природных растворов; 2. увеличение погрешности химических анализов вследствие низких концентраций веществ в составе лизиметрических вод; 3. компоненты ВОВ и органоминеральные соединения, накапливающиеся в приемных бутылках (своеобразных почвенных «аквариумах»), со временем претерпевают глубокую трансформацию с участием анаэробных микроорганизмов. Наблюдается формирование гетерогенных коллоидных систем различного состава и устойчивости (в частности, сгустков, оседающих на дно и стенки бутылей), уменьшение концентрации и состава ВОВ, резкое изменение величины рН с 4,5 до 7,8 (8,2) и повышение концентрации угольной кислоты (при откачке такая вода напоминает «шипучку», что наблюдалось в установленных нами лизиметрах на стационаре заповедника «Кивач» Карелии в 1967 г.- И.Я.); 4. химические соединения, находящиеся длительное время в анаэробной водной системе, не отражают в полной мере ни состав, свойства ВОВ, ни особенности органоминеральных соединений. В водной среде нет почвенных минералов, играющих роль стационарной сорбционной матрицы.

Избежать указанных методических недостатков стало возможным благодаря нетрадиционному подходу к лизиметрическому методу исследования, в котором долго господствовал сугубо гидрологический подход: лизиметрические сосуды, как правило, заполнялись гравием, речным песком, почвенным мелкоземом, породой и в них изучались процессы водообмена, инфильтрация воды и растворенных в ней ионов удобрений. В известной мере, прототипом МСЛ служит сама почва, поглощающая вещества и элементы и фракционирующая при фильтрации водных растворов в профиле те или иные сложные смеси соединений (рис. 1). Причем, величина сорбции и механизм реакций поглощения из сложной и неоднородной смеси мигрантов, как известно, различны как для генетических горизонтов подзолистых почв (радиальные – вертикальные потоки), так и для почвенных ареалов

(латеральные потоки по контактными горизонтам в двучленах) в геохимических каскадных ландшафтах европейского Севера.



Рис. 1 Естественный профиль чернозема под степной травянистой растительностью, испытывающий деградацию на склоне коренного берега р. Большой Колышлей в Аткарском районе Саратовской области (учхоз «Муммовское»); при водной миграции продукты деградации гумуса фракционируются по составу и свойствам, образуя в профиле характерную хроматограмму (мигранты пропитывают слои песчаного субстрата породы); ее изучение позволяет узнать не только состав гумуса, причины его деградации, но и направленность эволюции чернозема в другой тип почвы (фото Яшина И.М., 25.06.2012).

С помощью лабораторного моделирования в сорбционных колонках с кварцевым песком и небольшим слоем чернозема из гор. А₁ (рис.2 А) нам удалось установить влияние ионов натрия (0,5 см слой золы растений учхоза «Муммовское» экранировал колонку) на трансформацию гумусовых веществ чернозема. Опыт проводился в динамике: колонка промывалась водой: скорость фильтрации - примерно 60 мл/час. В процессе пептизации коллоидов ионами натрия и выщелачивания продуктов щелочного гидролиза из чернозема в слое песка формировались темно-бурые «пальчатого» типа потоки мигрантов. Получив 420 мл раствора, затем подкислили его до рН 1,5. Наблюдали медленное образование хлопьеобразного осадка – коллоидов гуминовых и фульватных органических веществ чернозема (рис. 2 В). Таким образом, в опыте было доказано, что фульваты и гуматы натрия в сезон дождей могут локально мигрировать в профиле черноземов. Очевидно, и процессы деградации чернозема, фото которого представлено на рис. 1, связано с засухой и пожарами. В первом случае легкорастворимые соли могут поступать снизу – вверх: в гор. А₁ из засоленной почвообразующей породы (они залегают здесь на глубине 2,37 м); во втором – сверху – вниз: при гидратации оксидов натрия, калия, которые образовались в небольших слоях золы на поверхности почв после пожаров 2010-2011 гг. при взаимодействии с водой атмосферных осадков. Вот так в нативных степных ландшафтах и формировались растворы очень сильных щелочей. При выпадении

осадков в черноземах происходили вышеуказанные процессы и образование сначала черноземов солонцеватых, а затем и солонцов черноземных. Отметим, что данные процессы остаются изученными недостаточно полно.



Рис. 2 Моделирование пептизации коллоидов гумусовых веществ чернозема ионами натрия в динамике: А – модель модифицированного сорбционного лизиметра и В – осаждение высокомолекулярных структур гуматов чернозема при подкислении раствора до рН 1,5 (фото Яшина И.М., 26.06.2012 – учхоз «Муммовское»); в лабораторных модельных опытах участвовали дипломники кафедры экологии – Осыкин Михаил и Гусаим Роман.

С помощью приема концентрирования, например ВОВ, в массе чистого поглотителя, расположенного в сорбционном лизиметре, удастся в известной мере сохранить эти лабильные (и легко доступные для биоты) питательные вещества как от полной биodeградации, так и от изменения их качественного состава.

Используемые в сорбционных лизиметрах мелкодисперсные поглотители (оксид алюминия и активированный уголь), оказывают заметное сопротивление фильтрующимся через колонки почвенным растворам. В этой связи «дренажная функция» сорбционных лизиметрических установок в сравнении с другими конструкциями практически не выражена. Сорбционные колонки замуровываются и функционируют в едином режиме с горизонтами почвы. Если сорбенты и песок вносились в сорбционные сосуды в сухом виде, то над колонками в почве образуются воздушные «пузыри». Такие лизиметры не фильтруют почвенные растворы, поскольку последние их обтекают.

Подобный эффект наблюдается и в лабораторном опыте, когда в хроматографическую колонку вносят навеску сухого сорбента: изучаемый раствор долго не фильтруется, затем происходит выброс заземленного воздушного пузыря, разрывающего слой сорбента (и хроматографической зоны), ухудшающего условия фракционирования и вызывающего локальный проскок через слой (слои) сорбента исследуемых веществ. Поэтому следует соблюдать рекомендации специалистов, которые применяют сорбционные лизиметры в длительных стационарных опытах (И.М. Яшин, 1970 – 2012).

Вернемся к черноземам. Наряду с водной миграцией натриевых солей органических веществ в модельном опыте нами установлена миграция веществ и в профилях черноземов агроэкосистем (после 3-5 дневных дождей). Этот процесс мы наблюдали на 3-й надпойменной террасе р. Б. Колышлей в форме локальных «пальчатых» перемещений темноокрашенных органических и органоминеральных соединений (рис. 3 В).



Рис. 3 Слева – образцы засоленной почвообразующей породы третичного возраста с глубины 2,4 м; В – «пальчатая» форма миграции органических веществ в профиле чернозема выщелоченного после дождей; в черном гумусово-аккумулятивном горизонте миграция гумусовых веществ визуально не заметна, а в нижнем - палевом иллювиальном горизонте - она четко видна; здесь нет ионов кальция, которые могли бы осадить эти мигранты (фото Яшина И.М., 29.06.2012).

4.2. Краткая физико-химическая характеристика сорбентов, используемых в сорбционных лизиметрах (оксид алюминия, активированный уголь и ионообменные смолы)

Сорбент, используемый в сорбционных лизиметрах, должен удовлетворять следующим требованиям: обратимо сорбировать большие количества исследуемых веществ (т.е. быть **достаточно емким**); не вступать в химическое взаимодействие с растворителем (водой) и сорбируемыми веществами (ВОВ...); обладать устойчивостью к сильно агрессивной почвенной среде и способностью возможно легкой регенерации; обеспечивать приемлемую скорость фильтрации раствора — не менее 0,5 мл/мин.

Компоненты почвенных растворов в сорбционном лизиметре передвигаются в слое сорбента с различными скоростями, что зависит от природы мигрантов и активности поглотителя по отношению к сорбируемым веществам (сорбату). Лимитирующими факторами сорбции являются: рН почвенного раствора, концентрация в нем веществ, размеры колонки (диа-

метр, длина), объем проходящего раствора, скорость фильтрации, наличие микроорганизмов...

В практике полевых почвенно - экологических исследований с использованием МСЛ наиболее часто применяются следующие доступные сорбенты: оксид алюминия (Na^+ - форма) для хроматографии и «безводный» Al_2O_3 ; активированный уголь (березовый высокозольный активный уголь — БАУ; кровяной низкозольный активный уголь — «карболен», осветляющий уголь - ОУ...), органические синтетические ионообменные смолы: катиониты КУ-2 и Дауэкс-50 (в H^+ и Ca^{2+} - формах); аниониты АВ-17, ЭДЭ-10П, в Cl^- и OH^- формах. Рассмотрим кратко их особенности.

Оксид алюминия

Это тонкодисперсный гидрофильный, полярный сорбент. В зависимости от рН среды оксид алюминия может быть как катионообменником (щелочная среда), так и анионообменником (кислая среда):



В.В. Рачинский (1964) полагает, что оксид алюминия при контакте с водой гидролизует по схеме:



с чем и связано подщелачивание среды. Действительно, водная суспензия основной окиси алюминия имеет рН 9,2-9,4. При обработке оксида алюминия раствором минеральной кислоты происходит разрушение алюминатного иона с выделением в раствор ионов алюминия по схеме:



далее: $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ ($\text{pH} \geq 5,4$).

Оксид алюминия наряду с активированным углем наиболее широко используется в сорбционных колонках для поглощения органических и мобильных железо - органических (и иных) соединений из почвенных растворов и сточных вод. При этом нами отмечалась **необратимая сорбция** Al_2O_3 некоторой массы ВОВ. Органические вещества лизиметрических вод на Al_2O_3 в Na^+ - форме сорбируются верхними 3 – 4 мм слоями поглотителя по типу молекулярной, полярной (ионообменной) и гомеоплярной (необменной) сорбции. При молекулярной сорбции поглощенные ВОВ непрочно удерживаются силами межмолекулярной связи и их можно десорбировать водой.

Вообще Al_2O_3 находит самое широкое применение в научных и практических целях, в частности, как **катализатор**, а также для фракционирования углеводородов нефти (А.Д. Семенов, 1977). В настоящее время боль-

шое внимание уделяется стандартизации не только сорбентов, но и условий хроматографирования сложных природных веществ в специальных колонках.

Активированный уголь

Это гидрофобный, неполярный сорбент, использующийся и в качестве тонкодисперсного порошка, и в виде мелких гранул. В отличие от Al_2O_3 уголь почти не сорбирует воду, но растворенные в ней вещества, особенно различные группы органических кислот, полифенолы, фенолы, нитробензол в кислом интервале рН, поглощаются им очень активно и полно. Уголь является пористым материалом, причем поры имеют различную величину. Высокая пористость угля определяет его сильно развитую внутреннюю поверхность — от 200 до 2000 м²/г (в среднем — 1600-1700 м²/г). Напомним, что у Al_2O_3 величина удельной поверхности частиц составляет в среднем 175 м²/г (В.М. Комаров, 1977).

Активированный уголь представляет собой сложный конгломерат графитоподобных микрокристалликов, прочно связанных друг с другом. Сорбция на активированном угле носит универсальный характер, а компоненты ВОВ - как показали опыты с радиоактивным изотопом ¹⁴C - в колонках поглощаются самыми верхними 1,5 – 2 мм слоями сорбента. Активированный уголь не набухает в воде, имеет достаточно жесткую структуру, он химически, термически и радиационно устойчив. В отличие от ионообменных смол, он не подвергается деструкции при контакте с различными растворами, не выделяет в раствор органических примесей. Процессы сорбции органических веществ из почвенных растворов на угле полностью обратимы, хорошо изучены, что выгодно отличает данный сорбент, например, от оксида алюминия.

Указанные положения особенно актуальны при оценке сорбционных параметров активированного угля, поскольку типы данного сорбента весьма разнообразны, а их свойства все еще неполно освещены в почвенной и экологической литературе. Уголь используется при глубокой очистке препаратов в фармакологии, для гемодиализа в медицине, осветления вин и коньячных изделий, при водоподготовке и выделении из почв фульвокислот.

W. Forsyth (1947), английский биохимик, первым выполнил основополагающую работу по фракционированию фульвосоединений почвы на активированном угле. В 1970-1973гг. изыскания в данном направлении были продолжены, а указанная аналитическая схема заметно усовершенствована И.М. Яшиным (1972, 1974, 1993). Данный автор установил, что высокосолевые марки активированных углей (БАУ, ОУ...) в процессе сорбции проявляют свойства катализаторов ряда физико-химических реакций, что наблюдается в эффекте перегруппировки низкомолекулярных фракций ВОВ в новые – более высокомолекулярные соединения. Поэтому в сорбционных лиметрах лучше использовать низкосолевым активированный уголь «карболен» с наиболее высоким содержанием углерода. Отметим и другие важные особенности данного сорбента: высокая эффективность, экономичность

(возможность многократного использования после регенерации — в среднем 15 лет), надежность (процессы сорбции и десорбции ВОВ и других веществ хорошо изучены) и безопасность.

Активированный уголь также широко применяется при осветлении сахарных сиропов, поглощении летучих органических веществ в лакокрасочном производстве, в противогазах, диагностике токсичных органических продуктов в промышленных стоках.

После сорбции на угле растворимых органических веществ, находящихся в составе сточных вод, можно специальными десорбентами (CCl_4) вытеснить из угля малополярные и неполярные органические вещества, не характерные для водной миграции в нативных экосистемах: нефтепродукты, фенолы, ароматические амины, пестициды, нитрилы, диоксины, 3,- 4 бензапирен, триглицериды...Использование в качестве десорбента хлороформа позволяет ввести групповой критерий ССЕ для оценки качества сточных вод и оценить масштабы миграции этих экотоксикантов (А.Д. Семенов с соавт.,1975).

Ионообменные смолы

Иониты представляют собой твердые полимерные вещества, содержащие ионогенные (активные) группы, подвижные ионы которых способны обмениваться на ионы с зарядом того же знака, содержащиеся в растворе, с которым ионит приведен в контакт.

Свойства отечественных и зарубежных ионитов, а также подготовка ионообменных смол к работе охарактеризованы ранее.

4.3. Оценка сорбционно-десорбционных параметров некоторых сорбентов

Эффективность опытов, выполненных с помощью метода сорбционных лизиметров, в значительной мере определяется правильным выбором как сорбента, так и лизиметрической колонки, а также использованием эффективного метода хроматографического фракционирования и анализа изучаемых мигрантов. В этой связи специальные лабораторные модельные опыты по сорбции-десорбции ВОВ и иных соединений предшествовали установке лизиметров (И.М. Яшин, 1972, 1973). Еще в начале 60-х годов двадцатого столетия была изучена сорбция водорастворимых железо-органических соединений оксидом алюминия (И.С. Кауричев, 1965).

В дальнейшем эти процессы изучались нами комплексно, включая кинетику, статику и динамику сорбции ВОВ на различных сорбентах (И.М. Яшин, 1973). Получены важные сведения, которые можно применять, например, при оценке современного загрязнения почвенного покрова в водоохраных зонах реки экотоксикантами, в том числе и углеводородами

нефти. В лабораторных опытах, наряду с ионообменными смолами, широко использовались два вида сорбентов: гидрофильный — «безводный» оксид алюминия и гидрофобный (неполярный)—низкозольный активированный уголь марки «карболен», реже БАУ (березовый высокозольный активированный уголь).

Напомним кратко аналитическую подготовку сорбентов к опытам.

Оксид алюминия для хроматографии предварительно просеивали через сито 0,25 мм и обрабатывали магнитом для удаления механических примесей Fe₂O₃. Иногда этот сорбент обрабатывают раствором HNO₃ для перевода из Na⁺ в H⁺ - форму.

Таблетки **активированного угля** «карболен» вначале размельчали в фарфоровой ступке, а затем просеивали через сито 0,5 и 0,25 мм с поддоном и крышкой. Фракцию частиц угля, прошедшую через сито 0,5 мм и оставшуюся на сите 0,25 мм, использовали для опытов.

Активирование угля проводилось в большой воронке со стеклянным фильтром № 3 1%-м водным раствором аммиака, дистиллированной водой и 1 н. H₂SO₄. Порошок угля⁵ тщательно отмывали в динамике от небольших количеств минеральных солей, в частности от ионов железа. Как правило, этот процесс занимает 3-4 сут. и требует больших количеств (5-8 л) 1 н. H₂SO₄. После удаления из угля ионов железа (реакция с роданистым калием) сорбент отмывали от сульфат-ионов дистиллированной водой (реакция с хлористым барием). Восстанавливали активность угля прокаливанием при температуре 500-600 °С в течение 1 ч, после этого обрабатывали 1 н. H₂SO₄ и дистиллированной водой.

После проведения опытов по сорбции ВОВ осуществляли их вытеснение из сорбентов в динамическом режиме. Для этого в стеклянные хроматографические колонки диаметром 2,8 см и длиной 23 см (с капроновым тампоном в нижней части) вносили сорбент с поглощенным веществом: использовали навески сорбента, которые испытали насыщение (для оксида алюминия) или которые взаимодействовали с максимальной по условиям опыта концентрацией вещества (для активированного угля). Скорость вытекания вытеснителя из хроматографической колонки составляла 60 мл/ч.

Органический углерод C_{орг} ВОВ в растворах определяли по методу Тюрина, предварительно упаривая аликвоты и внося 5-10 мл насыщенного раствора Са(ОН)₂ для нейтрализации кислот. При этом использовали в расчетах молярные отношения между реагирующими компонентами — дихроматом калия, с одной стороны и углеродом органических веществ почвы — с другой. Это одна окислительно-восстановительная реакция. В другой реакции также учитывали отношение молей окислителя и восстановителя при взаимодействии дихромата калия с сульфатом железа (II) соли Мора. Низкомолекулярные органические кислоты диагностировали с помощью бумажной распределительной хроматографии, а на завершающем этапе путем титрования аликвотной части элюата (10-20 мл) 0,02 н. Ва(ОН)₂ с фенол-

⁵ Масса ~ 150 г.

фталеином; вещества группы полифенолов (танниды) выделяли из ВОВ сорбцией на полиамидной смоле «капрон»; галактуроновую кислоту — с карбазолом.

На основании модельных лабораторных опытов по сорбции-десорбции ВОВ были сделаны следующие выводы: 1. при сорбции индивидуальных органических веществ на оксиде алюминия сорбционное равновесие, как правило, устанавливается **за 12-48 час**, а на активированном угле — за 3-6 час; 2. на активированном угле отмечается более активная и более полная сорбция компонентов ВОВ, чем на оксиде алюминия (за исключением таннина); 3. кривые десорбции индивидуальных органических веществ свидетельствуют об обратимом характере сорбции ВОВ на угле, а на оксиде алюминия наблюдалось некоторое необменное их поглощение; 4. сорбционные характеристики активированного угля (емкость и обратимый характер сорбции) позволяют рекомендовать его наряду с оксидом алюминия для использования в сорбционных лизиметрах при определении состава и масштаба миграции как ВОВ, так и мобильных органо-минеральных соединений в профилях почв нативных и антропогенно-измененных ландшафтах; 5. ионообменные смолы особенно эффективны при изучении водной миграции веществ (экоотоксикантов и продуктов почвообразования) в песчаных иллювиально-железистых подзолах.

4.4. Технология подготовки сорбционных лизиметров и их установка в профиле почвы (почвенной траншее)

Подготовка сорбционных колонок к полевым стационарным опытам одинакова для всех конструкций. Сначала очищают кварцевый песок от железа (аморфные и несиликатные формы) и органических веществ. Известно, что существующий способ очистки с помощью раствора неорганической кислоты (10% HCL) весьма длителен по времени и не всегда эффективен.

Разработанный нами экспресс-метод химической очистки кварцевого песка от органических и железосодержащих (слабо окристаллизованных, аморфных и органо-минеральных) соединений для сорбционных лизиметров заключался в следующем. Песок просеивали через сито 0,25 мм, рассыпали тонким слоем на бумаге и обрабатывали магнитом. Промывали в горячей воде и помещали в полиэтиленовые 5-ти литровые сосуды с раствором 1 н. H₂SO₄ (одна часть песка и две части кислоты); оставляли на 1 сутки. Вновь промывали водой и заливали на сутки раствором 1 н. NaOH. После чего песок долго промывали водой и заливали на сутки специальным раствором (pH = 8,2-8,6), содержащим оксалат, пирофосфат и цитрат натрия. На 1 л воды использовали по 20-25 г каждой соли.

Массу песка в растворе пептизаторов периодически (4-5 раз) тщательно разминали руками по 10 мин. Мутные красновато-бурые элюаты сливали путем декантации, а песок в течение длительного периода времени промывали водой от коллоидов Fe и повторно заливали свежим раствором десорбентов. Соотношение масс органических лигандов и кварцевого песка со-

ставляло 1 : 2. Если исходная партия песка была получена со стеклозавода (с низким содержанием соединений железа), то его очистка на этом заканчивалась. В противном случае указанные операции повторяли еще 3-4 раза до полного осветления зерен SiO_2 и их освобождения от пленок железосодержащих соединений.

Общее время химической очистки кварцевого песка - 5-6 сут. (для ожелезненных Подмосковных песков - 8-9) в отличие от 30-35 сут., затрачиваемых с помощью водного раствора 10% HCl . Порог очистки песка по сведениям И.М. Яшина (1993) составляет $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/л Fe^{3+} .

После химической очистки песка приступали к набивке сорбционных колонок. На нижний слой дренажа в колонке (2-3 см песка) вносили обычно суспензию сорбента в воде, например оксида алюминия для хроматографии, предварительно отвесив на весах необходимую массу. Для колонок объемом 600 см^3 ⁶ она варьирует от 90 до 110 г (и более), исходя из цели эксперимента и характера расположения слоев: один или несколько. Для улучшения фильтрационных свойств Al_2O_3 добавляли чистый кварцевый песок при соотношении масс песка и оксида алюминия 1:2, 1:5... так, чтобы добиться примерно равных скоростей фильтрации воды в сорбционных колонках и в исследуемых горизонтах суглинистых подзолистых почв стационаров. Слои сорбента в колонке могут быть представлены как одним типом (например, только Al_2O_3), так и несколькими (например, слой Al_2O_3 , слой катионита или анионита; возможны и другие сочетания сорбентов, исходя из цели эксперимента). Самый верхний слой поглотителя также покрывали кварцевым песком (вровень с краями сорбционной колонки), который экранировал сорбент. Затем вся колонка обильно смачивалась дистиллированной водой через бумажный фильтр. Сорбционную колонку в руках слегка встряхивали 2-3 раза в горизонтальной плоскости с целью более плотной упаковки частиц сорбента и кварцевого песка; при этом избыток воды свободно удалялся. Готовые к работе колонки ставили в пластмассовый таз или противень для маркировки. На этикетке (кусочке лейкопластыря) указывали номер почвенного разреза, район изысканий, горизонт почвы и глубину установки. Этикетка заклеивалась скотчем (рис.4).

Сорбционные колонки перед транспортировкой на дальние стационары упаковывают в целлофановые пакеты и прочно связывают попарно: встык рабочей поверхностью. Бутыли и шланги складывают отдельно. Готовят также и инвентарь: полевой дневник, склянку с 10% HCl , этикетки для отбора проб почвы, воды, растительности..., мешочки, металлическую рулетку и оргтехнику: цифровую фотокамеру, ноутбук, штатив...

Особое внимание уделяют стеклянным фрагментам колонок (см. рис. 3, IV). Вообще предпочтительнее использовать колонки из таких материалов, как пластмасса, эбонит, полиэтилен, плексиглас... Их очень удобно использовать, например, при проведении лизиметрических опытов на труднодоступных стационарах (тундра, дельты рек, тайга, болотные массивы

⁶ Рабочая площадь сечения колонок ~ 66 см².

после масштабных пожаров, несанкционированные свалки, водоохранные зоны рек и водохранилищ).

Транспортировка колонок может проводиться и в рюкзаке, что весьма удобно для их доставки на очень отдаленные стационары, куда можно добраться только пешим маршрутом. Одновременно с колонками маркируют приемники лизиметрических вод, апробируют соединительные вакуумные шланги, упаковывают другой необходимый инвентарь (нож, мерную ленту, малую саперную лопату, накомарник, резиновые перчатки, рабочую одежду, полиэтиленовую пленку размером 5х5м, топокарту или фотоплан).



А

В

Рис. 4 Установка сорбционных лизиметров в профиль подзола контактно-глееватого трансформированного на двучленах. Карелия – вырубка в таежном лесопарке вблизи г. Петрозаводска (район «Перевалка»): А – влажное лето 2011 г.; В - засушливое лето 2008 г. – сфагновые мхи и черника находятся в угнетенном состоянии, а профиль почвы заметно сцементирован.

На стационарах предварительно проводится детальная почвенная съемка в М 1:200 или 1:500 для выявления мозаичности почвенного покрова. Сорбционные лизиметры устанавливаются соответственно парцеллярной структуре лесного биогеоценоза, в однородных почвенных ареалах и катенах. Располагают колонки в почвенном профиле (или траншее длиной 3-4 м, шириной 0,8 м и глубиной 1,8 м) под генетическими горизонтами в 2-3-х кратной повторности в виде нисходящего каскада (уступом). При таком порядке верхние сосуды не экранируют нижние лизиметрические установки.

Сорбционные колонки помещают в профиле почвы в заранее подготовленные ниши, которые по объему несколько больше их размера. Потолок ниш выравнивается и зачищается строго горизонтально. Обеспечивают плотный контакт рабочей площади колонок с потолком ниш, временно подкладывая под сорбционные сосуды 2-3 деревянных брусочка. Колонки плотно замуровывают влажной почвой того же генетического горизонта и проверяют их сочленение с приемниками вод. Очередность установки сорбционных лизиметров — снизу вверх, как и при отборе почвенных образцов.

После закладки всей серии колонок (20-24 прибора) траншею закапывают, хорошо маскируют, а в дневнике зарисовывают схему траншеи, ее

размеры и расположение лизиметров. На местности оставляют надежные ориентиры, что особенно важно для пахотных почв стационара. Данные заносят в дневник или в ноутбук, записывая координаты по GPS; ведут фотосъемку с помощью цифровой фотокамеры, например, LUMIX Panasonic (2005). Информацию вначале заносят на цифровой диктофон, а на базе её дублируют в полевом дневнике и ноутбуке. Отобранные образцы почв и растений высушивают в тени и упаковывают в пакеты из крафт-бумаги.

Особое внимание обращают на морфологию химически поврежденных растений: листья, хвою, кору деревьев и корни.

4.5. Схема, методы аналитической обработки сорбентов и анализ компонентов ВОВ в элюатах

По истечении указанного в научной программе периода (сезон, год...) сорбционные лизиметры извлекают из траншеи: сначала верхние, потом и нижние. Колонки очищают от почвенных частиц, протирают и упаковывают в целлофан. Измеряют объем воды в приемных бутылках, добавляя в каждую по 2-3 капли толуола. Траншею аккуратно закапывают и маскируют. Новые колонки устанавливают только в новый почвенный профиль.

После доставки лизиметров в лабораторию колонки разбирают, извлекая поочередно слои песка и сорбентов. Песок направляют на регенерацию⁷, а сорбенты после 2-3 суток просушивания при $t^{\circ} \sim 30^{\circ} \text{C}$ взвешивают и упаковывают в пакеты из плотной бумаги. Подготовленные к анализу сорбенты группируют по разрезам и катенам (плакор – склон – подошва склона).

Лизиметрические воды, прошедшие через сорбенты в колонках, анализируют в первую очередь: измеряют рН, отмечают окраску, мутность. Проводят определение состава химических соединений. Указанные операции целесообразно осуществить в первые дни после извлечения сорбционных колонок из почвы, начиная с диагностики сухого остатка, рН и $C_{\text{орг}}$ в водах.

При вытеснении сорбированных продуктов из сорбентов необходимо отметить в рабочей тетради объем элюентов и массу сорбента, используемых затем при расчете выноса химических соединений из генетических горизонтов почвы. С помощью метода сорбционных лизиметров осуществляют, в частности, выделение групп ВОВ (например, компонентов фульвокислотного характера) и устанавливают их молекулярно-массовый состав при фракционировании на гелях — декстрана Молселект, Сефадекс... G-10, G-50 (А.И. Карпухин, 1986; И.М. Яшин, 1993, 2005).

Сорбционные лизиметры позволяют выделить и изучить нативные компоненты ВОВ природных растворов, мигрирующих в почве и в ландшафтах. Здесь в отличие от традиционного химического подхода не используются очень агрессивные водные растворы HCl и NaOH. «Мягкие» прие-

⁷ Регенерировать можно также активированный уголь и ионообменные синтетические смолы. Al_2O_3 используется как одноразовый поглотитель.

мы препоративного выделения фульвокислот из почв подзолистого типа были апробированы А.Д. Фокиным, А.И. Карпухиным, В.А. Черниковым, И.М. Яшиным, Г.М. Варшал, Н.К. Семеновой, И.В. Колосовым...

Рассмотрим особенности десорбции компонентов ВОВ из сорбентов, использованных в лизиметрах.

Оксид алюминия

Низкомолекулярные органические кислоты, сорбированные оксидом алюминия в сорбционных колонках, довольно полно вытесняются **75%-м** раствором этилового спирта (80,2% от сорбированного количества). Дубильные вещества (полифенолы), количественно десорбируются нормальным раствором серной кислоты (на 83%). При этом полнота десорбции повышается при многократной обработке сорбента вытеснителем (до 3-4 раз, отношение вытеснителя к сорбенту - 10:1). 1 н. водный раствор H_2SO_4 практически полностью вытесняет из оксида алюминия галактуроновую кислоту, а 1н. раствор $NaOH$ активно десорбирует аспарагиновую кислоту.

Фульвокислоты, количественно вытесняются последовательной обработкой сорбента в динамике дистиллированной водой 0,1 н. раствором H_2SO_4 (52%) и 0,1 н. раствором $NaOH$ (И.М. Яшин, 1973).

Активированный уголь

Компоненты ВОВ, сорбированные активированным углем в лизиметрах, фракционируют в лаборатории в динамике, последовательно вытесняя органические вещества 90%-м водным ацетоном, дистиллированной водой и 1%-м водным гидратом окиси аммония. Подобным способом можно добиться почти полного вытеснения и разделения сорбированных углем компонентов ВОВ кислотной природы на две группы: группу органических веществ индивидуальной природы (водо-ацетоновая фракция) и группу специфических органических веществ (фульвосоединения: кислоты и соли). Данная аналитическая схема представляет усовершенствованный нами вариант метода W. Forsyth (1947), из которой были исключены 0,1 н. раствор HCl , 0,5 н. $NaOH$ и диализ, поскольку в специальных лабораторных опытах была установлена трансформация (18 - 27% от массы) молекулярных структур фульвокислот вследствие кислотного гидролиза. Активированный **уголь** марки «БАУ» в опытах заменили на «карболен» вследствие мобилизации в раствор из угля некоторого количества железа, кремния и кальция, смещавших соотношение масс веществ в составе ВОВ.

При **диализе** потеря ФК составляла 62-74% $C_{орг}$, наблюдалась также гидрофилизация молекулярных структур фульвосоединений. Более перспективным приемом очистки ФК как от НОВ, так и от солей является гель – хроматография (А.И. Карпухин, 1986).

Ионообменные смолы

Ионообменные смолы применяются в сорбционных лизиметрах для сорбции из почвенного раствора катионов и анионов. Ионообменные смолы также активно поглощают из почвенного раствора компоненты ВОВ: катионит КУ-2 в H^+ - форме сорбирует различные аминокислоты и органические основания (пуриновые и пиримидиновые); аниониты АВ-17 и ЭДЭ-10п в OH^- форме сорбируют как индивидуальные, так и специфические органические соединения: НМОК (алифатические — щавелевую, лимонную, янтарную...) и гетероциклические (коричную, галловую и др., которые являются компонентами полифенолов), а также фульвокислоты. Аниониты активно сорбируют анионы фосфорной ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), кремневой $Si(OH)_6^{2-}$..., азотной, серной и других кислот, а также отрицательно заряженные органо-минеральные комплексы.

Особенно перспективно использование ионообменных смол для сорбции ВОВ и комплексных органо-минеральных соединений в подзолистых почвах песчаного и супесчаного гранулометрического состава, что обусловлено высокими скоростями инфильтрации гравитационной влаги как в профиле почвы, так и в сорбционных колонках.

Модификация метода сорбционных лизиметров (способ натурального изучения продуктов трансформации мелиорантов)

Изучение проблемы мобилизации ВОВ с кислотными свойствами в раствор из разнообразных органогенных субстратов (растительных остатков, торфо-навозных компостов, отходов дерево-перерабатывающей промышленности...) актуальна не только для познания гумусообразования, формирования генетических горизонтов почв, но и в связи с выяснением биогеохимических функций ВОВ в таежных экосистемах.

Количественная оценка миграционных потоков ВОВ наиболее эффективна при сопряженном использовании методов радиоактивных индикаторов и сорбционных лизиметров. Первый метод позволяет диагностировать, в частности, перераспределение метки (например, радиоактивного изотопа ^{14}C) в составе ВОВ по группам формирующегося гумуса, а второй целесообразен для прямой идентификации качественного состава новообразованных ВОВ в различных горизонтах почвенного профиля (И.М. Яшин, 2003).

С целью решения вышеуказанных вопросов авторами был разработан модифицированный вариант метода сорбционных лизиметров (И.М. Яшин, И.С. Кауричев, 1989). Сорбционная колонка (использовали стеклянные фильтры-воронки № 3 цилиндрической формы) заполнялась последовательно снизу-вверх: дренаж (кварцевый песок мощностью 2 см), слой 3-4 см активированного угля (частицы $< 0,5$ мм), который экранируется от расположенных выше в капроновом мешочке сухих растительных остатков 6-10 г, слоем 2-3 см чистого кварцевого песка. «Свежие» и гумифицированные

растительные остатки сверху закрывались вровень с краями колонки влажным кварцевым песком. Вместе с приемниками вод сорбционные колонки в 2-х кратной повторности устанавливались в «окне» между деревьями в почвенный профиль, предварительно удалив с 1 м² лесную подстилку. Края колонок⁸ на 4-5 см должны выступать над поверхностью почвы. Одновременно в почву устанавливали контрольные сорбционные лизиметры (только с сорбентом) — активированным углем и Al₂O₃. В этих опытах участвовал проф. И.Г. Платонов.

Стационарные наблюдения за процессами мобилизации ВОВ из различных органогенных материалов проводили в почвах подзолистого типа подзон южной, средней и северной тайги европейской России.

Показано, что трансформация наземного растительного опада (в том числе компонентов оторфованной лесной подстилки) в биоклиматической обстановке таежной зоны европейского Севера сопровождается активной мобилизацией ВОВ кислотной природы в водный раствор. Новообразованные и сосуществующие в природных растворах группы ВОВ отличаются весьма неоднородным составом. Они изменяются во времени и пространстве, частично минерализуясь до конечных элементарных продуктов (воды, газов и минеральных солей), и участвуют в сложных реакциях формирования собственно гумусовых соединений (ФК), а также в водной миграции продуктов почвообразования, синтезе комплексных металлорганических соединений, обновлении педогенного органического вещества почвы (органические вещества, образовавшиеся в процессе биогенного круговорота).

Накопленный нами экспериментальный материал позволяет констатировать, что с помощью модификации МСЛ можно изучать трансформацию не только органогенных субстратов фотосинтетической природы, являющиеся биогенным энергетическим материалом (опад растений, лесные подстилки, торф, навоз, коро-компосты, древесные опилки), но и целевых антропогенных химических соединений (минеральных удобрений, мелиорантов, отходов производств перед их внесением в агроландшафтах). При этом можно установить количественные закономерности (масштаб миграции, коэффициент мобилизации) и, что особенно актуально, сопряженно выявить характер формирующихся водорастворимых продуктов. Подобных фактических материалов в почвенно-агрохимической литературе пока явно недостаточно.

Определение абсолютных (возможных) масштабов мобилизации ВОВ из органогенных субстратов в почве

Системные стационарные наблюдения, выполненные в период 1979-2004 гг. в почвах подзон крайне северной тайги (п. Мезень), северной (п. Холмогоры и острова дельты р. Северной Двины), средней (гг. Няндама и

⁸ Колонки опоясываются 2-3 рядами лейкопластыря, чтобы предотвратить возможное разрушение корпуса, а также для маркировки колонок.

Каргополь) и южной тайги (п. Белый Раст и учхоз «Михайловское» РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева Московской области), показали, что процессы мобилизации ВОВ из лесных подстилок и их миграция в профиле почв сопровождаются активным усвоением этих продуктов микроорганизмами (в частности, происходит их глубокая минерализация до CO_2 , H_2O и минеральных солей). Одновременно образуются новые и более устойчивые компоненты ВОВ — фульвосоединения.

Для оценки абсолютных масштабов мобилизации ВОВ из разнообразных органогенных субстратов в поверхностных слоях почв использован метод сорбционных лизиметров. Сорбент — активированный уголь и аналитическая схема W. Forsyth в модификации И.М. Яшина.

По результатам изучения сезонной трансформации растительных остатков (месяц, сезон, год) рассчитывали коэффициент мобилизации ВОВ ($k_{\text{моб}}$), исходя из соотношения новообразованной массы ($m_{\text{моб}}$) органического углерода ВОВ и исходного его содержания в субстрате (A):

$$k_{\text{моб}} = m_{\text{моб}}/A, \quad (59)$$

где $k_{\text{моб}}$ — безразмерная величина.

Натурные исследования показали, что наибольшие значения $k_{\text{моб}}$ (18-47%) ВОВ характерны для «свежих» растительных остатков, трансформирующихся в осенне-ранневесенний периоды. Весьма незначительное количество ВОВ, при $k_{\text{моб}}$ (2-6%), продуцируется в раствор из гумифицированного опада.

Исходя из экспериментально установленных в полевых опытах величин $k_{\text{моб}}$ и запасов органогенных субстратов, рассчитывают абсолютный (возможный) масштаб мобилизации ВОВ за определенный интервал времени.

Пример. В спелых ельниках подзоны средней тайги Архангельской области (Няндомский стационар) запасы лесной подстилки в среднем составляют $4,5 \text{ кг/м}^2$. При $k_{\text{моб}} = 7\%$ за осенне-ранневесенний периоды (8-9 мес.) из этой массы возможна мобилизация в раствор $157,0 \text{ г}$ углерода ВОВ на 1 м^2 (при учете 50%-го содержания углерода⁹). Следует учесть и массу растительного опада, равную $0,5 \text{ кг/м}^2$, из которой дополнительно мобилизуется $17,5 \text{ г/м}^2 \text{ C}_{\text{орг}}$ ВОВ. С учетом экспериментально найденной массы ВОВ в составе атмосферных осадков, стекающих с кроны и стволов деревьев ($92,5 \text{ г/м}^2$), получается возможный масштаб мобилизации ВОВ под кроной зрелой ели порядка $267,0 \text{ г/м}^2$ углерода ВОВ (без учета массы ВОВ в составе корневых выделений древесно-кустарничковой растительности). К полученной величине необходимо прибавить массу ВОВ, мобилизованную в раствор за летний период.

Показатель $k_{\text{моб}}$ характеризует, таким образом, возможный масштаб мобилизации в раствор компонентов ВОВ из известной массы органогенно-

⁹ В органическом веществе растительного опада.

го субстрата за единицу времени в реальной почвенно-геохимической обстановке.

Теоретическое и прикладное значение параметра $k_{\text{моб}}$ весьма актуально. Его следует определять при выявлении прихотных статей гумусового баланса почв агроценозов; оценки возможных масштабов мобилизации в раствор ионов радионуклидов и тяжелых металлов из труднорастворимых соединений, попавших в те или иные экосистемы в результате неосторожной или масштабной технологической деятельности человека.

Необходимо накапливать фактические данные по оценке $k_{\text{моб}}$, полученные в натуральных опытах и охватывающие самые разнообразные почвенно-экологические ситуации и экосистемы: нативные, техногенные.

4.6. Методика оценки параметров абиогенной миграции водорастворимых органических веществ в почве

Расчет величины масштаба миграции ВОВ в почве. При расчете величины масштаба миграции водорастворимых химических соединений из генетических горизонтов почвы целесообразно использовать единую размерность — массу вещества (мг, г, кг).

Для этого искомую концентрацию, например компонентов ВОВ в элюатах, полученных из определенной массы конкретного сорбента (Al_2O_3 , ионитов, угля и т.д.), переводят в содержание (концентрацию углерода ВОВ умножают на объем элюата). Находят массу ВОВ во всей навеске сорбента и пересчитывают ее на 1 м^2 , исходя из рабочей площади сечения сорбционного лизиметра.

Пример. В 0,1 н. NaOH элюате ($V = 250 \text{ мл}$) из 50 г Al_2O_3 установлена концентрация углерода ВОВ, равная 125,0 мг/л. Следовательно, масса (m) мигранта, перешедшая в щелочной раствор, будет равна:

$$C \cdot V = 125 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,25 \text{ л} = 31,25 \text{ мг} \quad (60)$$

А на всю навеску сорбента в сорбционной колонке она составит 62,5 мг. Исходя из соотношения рабочей площади лизиметра ($66,4 \text{ см}^2$) и расчетной поверхности почвы (1 м^2), находят искомую величину массы мигранта для щелочного элюата.

Затем используют водный раствор 0,1-1,0 н. H_2SO_4 , который пропускают через сорбент после его промывки порцией воды (200-300 мл). Диагностированную массу углерода ВОВ суммируют с предыдущей.

Поскольку часть компонентов ВОВ сорбируется Al_2O_3 (по типу химической сорбции) необратимо, следует определять углерод ВОВ также непосредственно в сорбенте по методу Тюрина в модификации Симакова (соблюдая меры предосторожности при нагревании хромовой смеси). Искомая величина общего органического углерода в Al_2O_3 выражается массовыми долями процента (%).

Пример. Допустим, в верхнем слое Al_2O_3 (общей массой 125 г) содержание $C_{орг}$ равно 0,35% (т.е. 350 мг углерода на 100 г поглотителя, а на всю навеску в колонке — 437,5 мг). В нижнем слое Al_2O_3 содержание $C_{орг}$ равно 0,17% (общая масса Al_2O_3 — 109 г), или 185,3 мг $C_{орг}$ ВОВ на всю навеску.

По первому слою вынос углерода ВОВ составит $65,9 \text{ г/м}^2$, а по второму (нижнему) — $27,9 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$.¹⁰ Общий вынос — $93,8 \text{ г/м}^2$. Полученную величину целесообразно сравнить с расчетами по кислотно-щелочным элюатам и сделать вывод о природе миграционных групп ВОВ. Отдельно рассчитывают массу ВОВ в приемниках вод.¹¹

В принципе ориентировочный вынос мигранта, например, ВОВ из гор. A_0 подзолистой почвы при использовании метода сорбционных лизиметров можно прогнозировать, исходя из соотношения следующих реальных (выявленных в натурном опыте) величин:

$$m = \frac{Q \cdot C_0}{S \cdot t} = \frac{2,7 \text{ л} \cdot 0,250 \text{ г/л}}{6,64 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \text{ год}} = 101,7 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}, \quad (61)$$

где: m — масса углерода ВОВ, поступившего из лесной подстилки в зону действия лизиметрической установки ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$) в условиях Няндомского стационара;

Q — объем воды, профильтровавшейся через сорбционную колонку (с активированным углем и Al_2O_3) и поступивший в приемник — 2,7 л;

C_0 — концентрация углерода ВОВ в исходном почвенном растворе (0,250 г/л);

S — площадь сечения потока гравитационной воды, заданная в виде площади сечения сорбционного лизиметра (в опыте $66,4 \text{ см}^2$);

t — время функционирования лизиметров (1 год).

Исходя из выражения (61), одним из приемов повышения эффективности действия сорбционных колонок является как увеличение продолжительности их функционирования, так и площади сечения лизиметров, а также использование емких, с обратимым характером сорбции, поглотителей.

В большинстве случаев реальные величины вертикальных миграционных потоков ВОВ в почвах таежной зоны обычно в несколько раз меньше. Это обусловлено, на наш взгляд, не только использованием в сорбционных лизиметрах некоторыми авторами только одного типа сорбента, например Al_2O_3 , но и вследствие глубокой минерализации компонентов ВОВ в сорбентах, поскольку последние активно сорбируют разные группы почвенных

¹⁰ Вынос рассчитывают из следующего соотношения:

$437,5 \text{ мг} - 66,4 \text{ см}^2$ (рабочая площадь лизиметра);

$x - 10^4 \text{ см}^2$ (расчетная площадь поверхности почвы) отсюда $x = 65,9 \text{ г/м}^2$.

¹¹ Концентрацию углерода ВОВ в приемных водах лизиметров умножают на объем раствора (л). Затем, исходя из массы $C_{орг}$ ВОВ (г), рассчитывают вынос ВОВ. Полученный результат суммируют с прежним, получая величину масштаба миграции по данному лизиметру ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$).

микроорганизмов. Объем фильтрующейся (гравитационной) влаги, поступившей в зону функционирования лизиметра, можно ориентировочно оценить, исходя из водного баланса почвы. Ниже приведен водный баланс подзолистой почвы в еловом лесу.

Таблица 7

Водный баланс среднеподзолистой легкосуглинистой почвы под сложным ельником (т.е. парцеллы — И.Я.) в ЦЛГПБЗ Тверской области, А.А. Роде, (1963)

Статья баланса	С 1.11.37 г. по 31.10.38 г.		С 1.11.38 г. по 31.10.39 г.		С 1.11.39 г. по 31.10.40 г.	
	мм	%	мм	%	мм	%
Приход:						
осадки	569	—	438	—	730	—
приход от грунтовых вод	79	—	45	—	31	—
Итого в приходе	648	—	483	—	761	—
Расход:						
задержано кронами	151	22	118	27	148	25
испарение надпочвенным растительных покровов	81	12	71	16	74	12
десукция древостоем	292	42	197	44	184	30
Сток:						
поверхностный	0	0	5	1	6	1
почвенный	165	24	17	4	107	18
грунтовой	0	0	35	8	85	14
Итого в расходе	689	100	443	100	604	100
Изменение запаса	-41	—	40	—	+157	—

Анализ данных табл. 7 показывает, что в расходной части баланса занимает десукция древостоем (24-45%), **второе** — испарение осадков с крон (22-25%) и третье — разные виды стока (в т.ч. и инфильтрация воды в почву — 3-24%). Рассматриваемые параметры весьма динамичны во времени. Исходя из средней величины **3-х летних** годовых осадков (579 мм), представленных в табл.7, и 24% их массы, фильтрующейся в профиле подзолистой почвы, получим 139 мм. Известно, что масса воды 1 мм жидких осадков на 1 га составляет 10 т. Отсюда масса воды, просочившаяся через 1 м², будет равна 0,139 т/м², или 139 кг/м². На основе соотношения площадей сорбционного лизиметра и поверхности почвы (1 м²) найдем искомую величину инфильтрата: 139 кг (л) — 1 м²; (62)

$$x - 407 \text{ см}^2. \quad x = 5,7 \text{ л}$$

При рабочей площади лизиметра 66,4 см² эта величина будет равна примерно 1 л за 1 год.

Мобилизующиеся в растворимое состояние из опада и лесных подстилок ВОВ претерпевают различные превращения, участвуя, в частности, в миграции различных соединений с потоком гравитационной влаги по профилю почв и в ландшафтах. При абиогенной миграции в почвах наряду с

сорбционно-десорбционными взаимодействиями и фракционированием сложной смеси веществ наблюдаются коагуляция коллоидных систем, механический перенос тонкодисперсных частиц по защите ВОВ, а также переход химических элементов из одних состояний и форм в другие. Например, углерод, фосфор и азот могут находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии; железо и марганец легко меняют валентность, в частности при оглеении, и переходят из ионно-молекулярного в коллоидное состояние, активно образуют устойчивые водорастворимые органо-минеральные соединения. Поэтому одни сорбционные параметры не всегда позволяют дать достаточно обоснованный прогноз, в частности, линейной скорости миграции тех или иных химических соединений по генетическим горизонтам и профилю почв подзолистого типа.

В реальном почвенно-географическом пространстве существуют различные масштабы времени, отражающие не только неоднозначные по направленности и скорости процессы мобилизации вещества, но и их последующие трансформацию и массоперенос в сопряженных геохимических ландшафтах.

На формальном математическом языке рассматриваемые определения можно задать с помощью миграционной функции, обуславливающей характер перераспределения новообразованной массы (M), например ВОВ, в конкретном почвенном пространстве: S — генетическом горизонте, почвенном профиле, элементарном почвенном ареале (ЭПА) — в виде массы мигранта g за время t , в форме дифференциального уравнения (63):

$$\frac{dM}{dS} = g(x, y, z, t) \quad (63)$$

При этом для ЭПА целесообразно выделить время t_1 и масштаб мобилизации абсолютной (возможной) массы ВОВ в заданной точке пространства, а также время t_2 и масштаб миграции данных продуктов с учетом специфики взаимодействия с минеральными и гумусовыми соединениями согласно изотерме сорбции и кинетике сорбционного процесса. Миграционная функция вследствие неоднородного сложения профилей почв и пестроты почвенного покрова в пределах ЭПА, экосистемы будет иметь разрывы в изучаемой области, а в некоторых точках вообще может быть неопределена.

Вектор скорости миграции \vec{V} массы мигранта ВОВ в почвах таежной зоны заметно дифференцирован и зависит также от структуры, типа экосистем и географических условий почвообразования. Данные параметры в принципе трудно поддаются математической формулировке. Поэтому весьма важно накапливать фактическую информацию о путях миграции ВОВ и проводить анализ составляющих уравнения (63) для нахождения полной производной перераспределения мигранта g в конкретном пространстве ЭПА и оценки «поля миграции» ВОВ.

Оценка линейной скорости миграции ВОВ по профилю почвы

Миграционный поток веществ складывается из вертикального нисходящего, бокового внутрпочвенного (по гор. A_{2g} (E_{lg}) или контактному слою в почвах с двучленным сложением профиля), поверхностного и вертикального восходящего. Характер и соотношение потоков миграции соединений зависят от генезиса почв, их сложения и гранулометрического состава, рельефа и гидрологии территории. Необходимо отметить, что до сих пор не осуществлено изучение указанных абиогенных потоков ВОВ и водорастворимых органо-минеральных комплексных соединений в конкретной почве в едином варианте опыта...

Натурные наблюдения, выполненные с использованием радиоиндикаторного метода (А.Д.Фокин, 1975, 1986) показали, в частности, что наземный мохово-лишайниковый покров лесных южно-таежных экосистем выполняет функцию биогенного фильтра, задерживая необходимые биофильные элементы, не поглощая с той же активностью другие элементы, например Fe, Mn...

Почвы песчаного гранулометрического состава - подзолы - характеризуются фронтальным сорбционно-десорбционным процессом водной миграции, обуславливающим активное элювиально-иллювиальное перераспределение ВОВ в профиле. Вертикальный нисходящий перенос веществ в суглинках имеет локальный и диффузионный характер; перераспределение продуктов почвообразования происходит по трещинам (В.О. Таргульян, 1978; И.М. Яшин, 2005). Здесь важно правильно отбирать индивидуальные почвенные образцы.

Наряду с фронтальным переносом наблюдается также и быстрый «проскок» мигрантов, которому способствуют единовременное обилие выпавших атмосферных осадков, не полностью оттаявшая почва, наличие сети почвенных трещин, ходов корней и т.д.

Для уточнения процессов современного почвообразования важно иметь фактические данные не только о количестве мигрирующих веществ через площадь, определяемую лизиметром за конкретный промежуток времени, но и абсолютную скорость, а также пути (восходяще-нисходящие потоки) миграции веществ в почвенном профиле.

В почвах тайги мигранты чаще всего перемещаются в насыщенной влагой почвенном профиле. Причем водорастворимые соединения находятся одновременно и в жидкой, и в твердой фазах, т.е. в состоянии динамического сорбционно-десорбционного взаимодействия. Поэтому линейная скорость вертикального нисходящего перемещения химического соединения будет меньше скорости переноса носителя — гравитационной воды: водорастворимые вещества при миграции запаздывают и отстают от фронта движения воды.

В почвоведении пока нет универсальной величины, которая бы позволяла оценить среднюю скорость миграции водорастворимых соединений в профиле почвы. Опираясь на известные в теории динамики сорбции и хроматографии положения, А.Д. Фокин предложил в качестве меры миграционной активности вещества показатель R_f по аналогии с параметром, используемым в бумажной распределительной хроматографии:

$$R_f = \frac{v}{u}, \quad (64)$$

где: R_f — безразмерная величина, характеризующая миграционную способность водорастворимого соединения; изменяется от 0 до 1;

v — линейная скорость перемещения изучаемого вещества в почве ($\text{см} \cdot \text{год}^{-1}$);

u — линейная скорость потока воды в почве (горизонте) известного гранулометрического состава ($\text{см} \cdot \text{год}^{-1}$).

Величина R_f устанавливается экспериментально или путем измерения скоростей, или путем оценки переноса мигранта и воды в почве (в натуре и в лабораторном модельном опыте).

Используют также расчетный метод, основанный на определении распределительного отношения h (В.В.Рачинский, 1964):

$$h = \frac{n_o}{N_o} \quad (65)$$

где: n_o — масса исследуемого вещества в жидкой фазе (мг); находится из выражения $n_o = Q \cdot C$ ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$);

N_o — содержание вещества в твердой фазе ($\text{г}/\text{см}$); находится из соотношения $N_o = L (\text{г} \cdot \text{см}^{-1}) \cdot S_o (\text{г} \cdot \text{г}^{-1})$;

L — линейная плотность образца почвы (или сорбента) в колонке;

S_o — сорбционная емкость (почвы, сорбента...), которая выявляется по изотерме сорбции ($\text{мг}/\text{г}$).

В данном методе важное место отводится сорбционным явлениям, в частности, получению в лаборатории изотермы сорбции того или иного вещества. При диагностике выпуклой изотермы сорбции и формирования стационарного фронта скорость движения всех «точек» линии фронта будет непостоянна¹² и может быть определена по **закону Вильсона**:

$$V = \frac{n_o}{n_o + N_o} u = u \frac{h}{1 + h} \quad (66)$$

¹² Точки с большей концентрацией на выходной кривой будут двигаться (согласно закону **Вике**) с меньшей скоростью, а точки с меньшей концентрацией — с большей. Точка половинной концентрации движется с $V = \text{const}$.

Пример. Скорость миграции носителя (**воды**) в гор. А₂ (**EL**) и А₂В(**EL/V**) сильноподзолистой среднесуглинистой почвы (**u**) составляет 42 см·год⁻¹, в частности, при дефиците осадков.

Находят параметры выражения (66) на основании сорбционных исследований. Так, линейную плотность образца (г·см⁻¹) в хроматографической колонке определяют из соотношения плотности почвы (г·см⁻³) и площади сечения колонки (см²). Параметр **n₀** равен 40,5 мг углерода ВОВ, поскольку через хроматографическую колонку пропускали 0,5 л раствора с концентрацией С₀ = 0,081 г/л углерода ВОВ.

Параметр **N₀** составляет 23,1 мг/см, исходя из линейной плотности изучаемого образца (L=2,6 г·см⁻¹) и сорбционной емкости поглотителя (S₀=8,9 мг/г сорбента). Найдя распределительное отношение **h**, равное 1,75, определяют величину **V**, равную 26,7 см·год⁻¹. С помощью **МСЛ** в почвенных профилях определяют не только масштаб миграции ВОВ, их состав и свойства, но и изучают иные миграционные параметры. Рассмотрим их особенности и диагностику.

Таблица 8

Параметры оценки годовой миграции ВОВ в целинной супесчаной глееподзолистой почве (Мезенский стационар, Р. 365)

Горизонт и его мощность, см	Содержание С _{общ} , %	Плотность массы, г/см ³	Масса слоя почвы, кг/м ²	Запасы С _{орг} по горизонтам G _x , г/м ²	Средний вынос С _{орг} в год m , г/м ²	Время* миграции С _{орг} от поверхности до границы слоя (G _x \m), год ⁻¹	Линейная скорость миграции, см/год
А ₀ ^{тп} , 8	9,9**	0,24	5,2	1900,8	55,4-53,9	34,3-35,3	0,23
Е _g , 24	0,6	1,50	360,0	2160,0	54,9-30,3	39,3-71,3	0,47
EL/V _g , 23	0,4	1,66	382,0	1528,0	39,4-7,8	38,8-195,9	0,35
В _g , 30	0,5	1,68	504,0	2520,0	29,8	84,6	0,35

* Время сорбционно-десорбционной миграции.

** Валовой углерод в оторфованной лесной подстилке определяли по методу Анстета в модификации Пономаревой-Николаевой.

После выполнения указанных вычислений с использованием данных лизиметрических опытов (табл. 8), можно определить время миграции водорастворимых соединений, в частности ВОВ, по генетическим горизонтам и профилю в целом¹³, используя выражение:

$$T = \frac{G}{m} \quad (67)$$

¹³ В 1980 г. выпало 385,4 мм осадков, из которых 48,3% в июне-сентябре, в 1981 г. — соответственно 632,8 и 43,8 в 1982 г. — 513,5 мм и 39,6% (метеостанция г. Мезени).

где: T — время миграции углерода ВОВ от поверхности почвы до заданной глубины (год);

G — запас углерода органических веществ от поверхности до заданной глубины на конкретной площади ($\text{г} \cdot \text{м}^2$);

m — среднее количество ВОВ, мигрируемых через данную площадь (1 м^2) за единицу времени (год); определяется с помощью МСЛ. Для любого генетического горизонта, например глее-подзолистой почвы района Мезени, рассчитывают долю обновляющегося органического вещества (λ_m) за счет его мигрируемой мобильной формы при промывном водном режиме:

$$\lambda_m = \frac{\bar{m}}{G_x} \quad (68)$$

где: G_x — запас органического углерода¹⁴ в изучаемых горизонтах почвы ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2}$). В табл. 9 приведены значения (m^+), равные количеству ВОВ, поглощаемых оглеенными супесчаными горизонтами почвы. По значениям (m^+) определяют параметры обновления гумуса за счет их водной миграции — m^+/G_x .

Таблица 9

Миграционное обновление гумуса глее-подзолистой почвы
(Мезенский стационар, Р. 365)

Генетический горизонт и его мощность, см	Общий вынос* $C_{орг}(\bar{m})$, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	Внесено в слой $C_{орг}$ (m^+), $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	Накопление ВОВ, % выноса из подстилки	Доля обновляющегося вещества (λ_m) за счет миграции m^+/G_x , год^{-1}	$1/\lambda_m$, годы
$A_o^{тп}$, 8	55,4-53,9	Не опр.	Не опр.	—	Не опр.
E_g , 24	54,9-30,3	0,5-23,6	0,9-43,1	$23 \cdot 10^{-5}$ - $11 \cdot 10^{-3}$	90,9**
EL_g/B_g , 23	39,4-7,8	15,5-22,5	28,0-41,1	$1 \cdot 10^{-2}$ - $15 \cdot 10^{-3}$	100-66,7
B_g , 30	29,8	9,6	17,3	$38 \cdot 10^{-4}$	253
BC_g , 42	17,4	12,4	22,3	$9 \cdot 10^{-3}$	111

* Часть ВОВ в верхнем (органогенном) горизонте минерализуется; этот вопрос нами не изучался. **Минимальный показатель.

Наблюдения показали, что оглеенные минеральные горизонты почв подзолистого типа очень слабо поглощают компоненты водорастворимых органических веществ с кислотными и комплексообразующими свойствами. Сезонная аккумуляция ВОВ возможна лишь в тех частях генетических горизонтов супесчаных почв, где скапливаются гидрогели гидроксида железа.

Последние являются емкими сорбентами и при переувлажнении горизонтов почв трансформируются из гидрогелей в активные гидрозолы. При

¹⁴ Ежегодное поступление наземного опада для редкостойного (V_a бонитет) ельника-зеленомошника составляет $409 \text{ г}/\text{м}^2$, запас подстилки — $2,5 \text{ кг}/\text{м}^2$, запас корней — $52 \text{ г}/\text{м}^2$.

этом под «защитой» ВОВ гидрозоль железа способны мигрировать с гравитационной влагой.

Продолжим анализ данных таблицы 9. Для наглядности нами введен обратный показатель $1/\lambda_m$, указывающий время пребывания углерода органических веществ в генетических горизонтах с учетом полного миграционного обновления гумуса почвы. Характер подобных физико-химических взаимодействий существенно варьируется по генетическим горизонтам: в местах задержки ВОВ (горизонты EL/B_g и B_g) время обновления меньше, чем в транзитном отрезке почвенного профиля (E_g).

Интенсивность миграции молекул ВОВ в определенной мере обусловлена вещественным составом и процессами трансформации различных соединений почвы, в частности, железа. В этой связи отметим важную особенность современного развития супесчаных глее-подзолистых почв — не только формирование больших масс ВОВ, но и своеобразие их взаимодействия с минералами при миграции (яркая элювиальная направленность).

Соотношение масс почвенного гумуса и мигрируемых органических продуктов G_x/m — весьма узкое и изменяется по горизонтам $A_o^{тп}$, EL_g , EL/B_g и B_g соответственно в пределах 34,3-35,2; 39,3-71,2; 38,8-195,8; 84,6-144,8. Это, на наш взгляд, указывает на ведущую роль мобильных органических компонентов в формировании гумусового профиля, вследствие чего ВОВ глее-подзолистых почв отличается ярко выраженной подвижностью («потечным» характером).

Слабое закрепление новообразованных групп ВОВ химическими соединениями супесчаных глее-подзолистых почв Крайнего Севера, по видимому, обусловлено, с одной стороны, их своеобразным составом и насыщенностью металлами, а с другой — спецификой продуктов почвообразования, в частности составом и свойствами водорастворимых органо-минеральных соединений и длительным оглеением почвы.

Оценка коэффициента водной миграции

Существуют различные подходы для оценки скорости миграции веществ, в частности, в почвах подзолистого типа. При использовании показателя R_f можно достаточно точно установить меру запаздывания мигрируемого вещества по сравнению со скоростью перемещения растворителя (гравитационного потока воды) в конкретном горизонте и почве в целом.

А.И. Перельман (1978) считает, что скорость миграции того или иного химического элемента можно охарактеризовать по масштабу его мобилизации в подвижное состояние (в почвенный раствор, природные воды) в единицу времени с учетом его Кларка (% оксида, или валовое содержание).

По мнению И.С. Кауричева и И.М. Яшина (1973, 1989), масштаб выноса водорастворимых соединений в известной мере отражает особенности их мобилизации и активности миграции в почвенном профиле на современном этапе развития таежной экосистемы. Однако здесь не учитываются исходные масса вещества (химического элемента) и его состояние (способ-

ность к трансформации) в том или ином генетическом горизонте и биогеоценозе. Между тем эти показатели весьма актуальны, нередко они определяют результаты оценки интенсивности водной миграции того или иного химического соединения.

В связи с этим относительную скорость миграции ВОВ (а также иных продуктов почвообразования) в почвах и ландшафтах оценивают с учетом их массы в жидкой (масштаб миграции вещества) и в твердой фазах.

Рассмотрим высказанные положения на примере оценки скорости миграции **Si** и **Fe**. Как видно из данных табл.10, масштаб водной миграции **Si** по профилю супесчаной глее-подзолистой почвы на порядок больше, чем **Fe** — соответственно 3108 и 326 мг/м². Следует ли из этого, что **Si** более энергичный мигрант, чем **Fe**? Судя по концентрации в растворе, **Si** мигрирует активнее, в то же время его Кларк (86%) в горизонтах почвы в среднем заметно выше, чем у **Fe** (1,4%). С помощью выражения (69), предложенного А.И. Перельманом (1975), можно рассчитать коэффициент водной миграции:

$$k_{\text{миг}} = \frac{m \cdot 100}{a \cdot n}, \quad (69)$$

где **m** — концентрация химического элемента в почвенном растворе, г/л; **a** — сумма минеральных веществ, растворенных в речной воде, г/л; **n** — среднее валовое содержание элемента в генетических горизонтах (в почве), %; 100 — переводной коэффициент.

Таблица 10

Параметры оценки интенсивности нисходящей водной миграции **Si** (числитель) и **Fe** (знаменатель) в глееподзолистой супесчаной почве ельника зеленомошного бассейна р. Мезени

Горизонт почвы и его мощность, см	Масса слоя почвы, кг/м ²	Запасы, элементов кг/м ²	Валовое содержание, %	Масштаб водной миграции, г/м ² ·год ⁻¹	k _{миг}
E _g — 24	360,0	<u>315,4</u>	<u>87,6</u>	<u>3,4·10⁻³</u>	<u>1,1·10⁻⁵</u>
		1,94	0,54	0,3·10 ⁻³	1,6·10 ⁻⁴
E/V _g — 23	382,0	<u>340,4</u>	<u>89,1</u>	<u>3,1·10⁻³</u>	<u>9,1·10⁻⁶</u>
		3,17	0,83	0,3·10 ⁻³	9,2·10 ⁻⁵
V _g — 30	504,0	<u>444,5</u>	<u>88,2</u>	<u>3,1·10⁻³</u>	<u>7,0·10⁻⁶</u>
		4,89	0,97	0,3·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁵

Подставив экспериментальные данные (**m** для **Si** — 0,200 г/л; **m** для **Fe** — 0,003 г/л; **a** для кремния и железа — 0,015 г/л), получим **k**_{Si} = 0,09 и **k**_{Fe} = 1,07. Следовательно, интенсивность водной миграции Fe в профиле супесчаной глее-подзолистой почвы в 12 раз выше, чем кремния, хотя концентрация **Si** в лизиметрических водах оказалась значительно больше.

Данный факт указывает на то, что интерпретация миграционного параметра по одной концентрации мигранта в растворе некорректна. Важно учитывать соотношение масс мигранта в жидкой и твердой фазах реального геохимического ландшафта.

При расчетах значений $k_{\text{миг}}$ в почвенном покрове тайги опытным путем определяют среднее значение m по сезонам года и умножают его на среднегодовой расход воды, исходя из объекта изысканий (генетический горизонт, ручей, река, поверхностный сток). В почвах целесообразно использовать сведения о масштабе миграции вещества ($\text{кг}/\text{м}^2$), полученные с помощью метода сорбционных лизиметров. Преобразуют и показатель n с учетом реальной массы изучаемого слоя породы, почвы. Полученная размерность m ($\text{кг}/\text{м}^2$) удобна при дальнейших расчетах, в которых используются результаты лизиметрических наблюдений. После преобразований выражение (69) принимает вид:

$$k_{\text{миг}} = m_{\text{миг}}/A \quad (70)$$

где: $m_{\text{миг}}$ — мигрируемая масса вещества, $\text{кг}/\text{м}^2$;

A — исходная масса химического элемента в горизонте почвы, $\text{кг}/\text{м}^2$.

Рассчитанные нами реальные коэффициенты интенсивности водной миграции Si и Fe, находящихся в ионно-молекулярном состоянии, свидетельствуют о слабой растворимости минеральных веществ глееподзолистой почвы в условиях северной тайги. Одной из характерных форм миграции железа и кремния является образование и перераспределение их коллоидов (в частности, внутригоризонтная сегрегация). В этом процессе активную и своеобразную роль играют низкомолекулярные компоненты ВОВ. Механизм абиогенной миграции этих элементов в основном диффузионный и реализуется он на фоне интенсивного оглеения всего профиля почвы (И.М. Яшин, Е.В. Мухин, А.И. Карпухин, 2004).

Вещества, находящиеся в растворенном и во взвешенном состоянии, при миграции взаимодействуют как между собой, так и с твердой фазой почвы. Процессы сорбции, соосаждения, комплексообразования и ионного обмена способствуют переходу Fe и Si из одного состояния в другое: тонкодисперсные взвеси, коллоиды, ионы... В то же время реакции взаимодействия компонентов различных фаз почвы протекают при непосредственном участии продуктов жизнедеятельности таежных живых организмов, в частности ВОВ. Следует учитывать и биогенный цикл миграции изучаемых веществ.

В этой связи результаты исследований абиогенного потока веществ являются хотя и весьма важной, но лишь составной частью общего биогеохимического потока веществ.

Используя выражение (70) и фактические данные о составе ВОВ и свойствах природных вод таежной зоны, были рассчитаны величины $k_{\text{миг}}$. Исходя из результатов исследований, обобщенных в табл. 10, следует, что коэффициент интенсивности водной миграции углерода ВОВ в таежных ландшафтах заметно дифференцирован в почвенном пространстве.

В зонально-провинциальном аспекте скорость водной миграции углерода ВОВ определяется прежде всего наличием в структуре почвенного по-

крова болотных, болотно-подзолистых и подзолистых почв, ареалами залегания карбонатных почвообразующих пород (являющихся мощным сорбционным геохимическим барьером) и характером дренированности местности. Так, в подзоне северной тайги (в пределах болотистого взморья дельты р. Сев. Двины) величина $k_{\text{миг}}$ больше, чем в пойменных (супераквальных) ландшафтах дельты той же реки, где отмечено его существенное варьирование по сезонам года.

Интенсивность водной миграции углерода ВОВ также высока в бассейне р. Пинеги, в ландшафтах Няндомской конечно-моренной увалистой равнины и в прибрежной (заболоченной) части озера Лача, на Каргополье. Указанные таежные ландшафты характеризуются не только активным водообменном, но и контрастным залеганием в пространстве автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных почвенных структур.

Скорость внутрпочвенной водной миграции углерода ВОВ в почвах подзолистого типа подзоны южной тайги (учхоз «Михайловское» МСХА) оказывается весьма высокой, что косвенно подтверждает положение о важной роли абиогенной миграции ВОВ в почвенно-геохимических процессах.

Абиогенные потоки вещества могут быть изучены также с использованием методов математического моделирования. Подобный подход отражает рождение новой методологии научных изысканий, включающей, в частности, оценку «поля» биогеохимических миграционных процессов и рассмотрение функциональных категорий миграционных механизмов.

К числу последних в первую очередь относится дифференцированное исследование водного режима конкретного ландшафта. Вода, как известно, является ведущим фактором процессов биогеохимической миграции. В этой связи целесообразно идентифицировать количественно статьи баланса распределения воды атмосферных осадков по всем категориям структуры «поля миграции».

В.Л. Анохин (1974), в частности, разработал оригинальный подход для количественной оценки статей водного баланса конкретного ландшафта (лесного, степного и др.), основанный на применении графа квадратной матрицы.

Так, в лесном биогеоценозе из общего среднегодового количества осадков (624 мм) в самый верхний генетический горизонт почвы за год поступает 53,6%, или 334 мм (т.е. 334 л на 1 м²). А в средний слой почвы (горизонт EL/B — И.Я.) — 107 мм, или 107 л/м².

Глава 5. Применение метода сорбционных лизиметров для диагностики почвенно-геохимических барьеров

5.1. Общие положения

Особенности теории МСЛ были рассмотрены ранее. В работах И.М. Яшина (1973, 1989, 1993, 2003) и в статье И.М. Яшина, А.И. Карпущина, Е.В. Мухина (2004) были раскрыты новые аспекты применения данного метода, в частности, при оценке масштаба миграции ВОВ и их компонентного состава в почвах нижнего течения р. Сев Двины. Примечательно, что долина и дельта реки Сев. Двины рассекает Поморский регион на две ландшафтные территории — Северо-Западную, именуемую географами как «Летний» берег Беломорья и Северо-Восточную — «Зимний» берег. В этом регионе геологами в 1980-1981 гг. обнаружены и с 2003 года стали разрабатываться открытым промышленным способом крупные залежи алмазов (Экология Северной Двины, 1998). При этом оказалось, что вмещающие алмазы породы (кимберлитовые брекчии) абсолютно не похожи ни морфологически, ни по химическому составу на их аналоги, в частности из южной Африки.

Породы Беломорья обогащены ТМ (Cr, Ni, V, Pb) и щелочно-земельными основаниями (Sr, Ba), имеют повышенную радиоактивность (А.И. Малов, 1995; Ф.Н. Юдахин, Г.П. Киселёв, 1996). Эти элементы поступают в артезианские (и иные) воды. Геологи закартировали на территории Зимнего берега Беломорско-Кулойского плато ряд речных палеодолин на глубине 150-250 м, занимающих примерно 20% площади четвертичных отложений этого региона. Допускается, что древние воды этих речных долин могли размыть и переотложить значительное количество пород кимберлитовых трубок, диагностируемых здесь как «трубки взрыва»; очевидно, это несостоявшиеся масштабные вулканические извержения и вполне возможно, что их реализация в будущем не исключена. Переотложившийся кимберлитовый материал при гипергенезе аккумуляровался частично в донных отложениях, четвертичных породах, палеопочвах и корках выветривания. Поэтому диагностика и мониторинг загрязнения ландшафтов Беломорья весьма актуальны. Тем более, что морские акватории и арктические тундры о. Новая Земля испытали в 50-60-х годах 20-го столетия активное радиационное загрязнение.

Необходимо подчеркнуть, что современные речные долины Беломорско-Кулойского плато (в пределах залегания пластов доломитов и известняков) имеют узкие днища и крутые, часто обрывистые берега. Долины небольших рек здесь находятся на стадии активного вреза в коренные осадочные породы. Русла рек прямолинейны¹⁵. Ввиду высоко инфильтрационной

¹⁵ В 1979-1983 гг. автор совместно со студентами — почвоведками Тимирязевской академии проводил крупномасштабное почвенное картирование и стационарные наблюдения в экосистемах, прилегающих к посёлкам *Сбяна*, *Долгощелье* и г.*Мезень*. П.Сояна расположен в восточной части Беломорско-Кулойского плато, недалеко от р.Кулой.

проницаемости осадочной толщи карбонатных пород, перекрываемых маломощными водно-ледниковыми и моренными отложениями (5-10 м); поверхностный (эрозионный) сток здесь практически не выражен, поскольку поверхность почв (подзолов, подбуров и глееподзолов) полностью покрыта наземным растительным покровом. Атмосферные осадки весьма интенсивно выщелачивают из лесных подстилок, опада и биоты ВОВ, которые активизируют миграцию тонкодисперсных и коллоидных частиц из почвообразующих (и подстилающих) пород — а именно они и обогащены ТМ — и перераспределяют их под «защитой» ВОВ в карбонатные породы, где те и аккумулируются. Так формируется карбонатный (сорбционно-щелочной) геохимический барьер с ТМ.

Рассмотрим генетические и функциональные особенности ряда основных почвенно-геохимических барьеров.

5.2. Краткая характеристика барьеров миграции

Специалисты выделяют 2 типа барьеров: природные и техногенные. Среди первых различают три класса: механические, физико-химические и биогеохимические (А.И. Перельман, 1975).

Механические барьеры — это участки почв и ландшафтов резкого уменьшения интенсивности переноса какого-то субстрата ветром или водой без радикального изменения их форм миграции и химического состава. Так образуются наносы почвенного мелкозема у изгороди при пыльных бурях.

Биогеохимические барьеры формируются на территориях, занятых биотой, например хвойным лесом. На этом барьере химические элементы не только аккумулируются, но и радикально изменяют форму миграции и свойства за счёт комплексообразования. Так, в частности, в экосистемах образуются генетические горизонты и профили почв, система специфических гумусовых соединений, сорбционно закрепленных на почвенной матрице. Концентрацию биогенных, биофильных и техногенных элементов рассчитывают по известному выражению, используя коэффициент биологического поглощения $k_{БП}$ или коэффициент накопления ($k_n = m_{раст}/m_{почва}$). Отметим, что эти коэффициенты достаточно условны, поскольку они не учитывают «прокачку» массы мобильных форм химических элементов через живой организм за период его жизнедеятельности: пока неполно изучены циклы «поглощения-выделения», например культурными растениями, различных веществ и химических элементов. Как правило, также выделяют фито- и зообарьеры миграции.

Физико-химические барьеры включают обширный класс барьеров, формирование которых связано с резким изменением физико-химических условий миграции элементов как по ординате, так и в пространстве на коротких расстояниях. Обычно имеют вид латеральные площадные (или пространственные) барьеры, образующиеся, в частности, по окрайкам болот или у «подошвы» склона моренного увала. В последнем случае наблюдается резкий типовой переход почв: на склоне в еловом лесу (на морене) развиты

сильнопodzолистые среднесуглинистые почвы, а у подошвы-перегнойно-глеевые (или глее-подзолистые и торфяные подзолисто-глеевые) аналоги. Радиальные (или вертикальные) барьеры залегают в профилях почв, пород и корах выветривания.

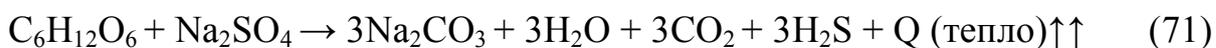
Подобные барьеры важно знать при техногенном загрязнении ландшафтов, например в местах складирования каких-то отходов производств (включая отходы животноводства...), ЦБК, деревоперерабатывающих предприятий, свалок. Такие барьеры являются зонами накопления и осаждения различных экотоксикантов из миграционного потока в почвах и породах.

Охарактеризуем кратко следующие физико-химические барьеры:

1. кислородный,
2. глеевый (в т.ч. и сероводородный),
3. щелочной,
4. кислый (кислотный),
5. испарительный,
6. сорбционный (органогенный, карбонатный...)?
7. термодинамический,
8. солевой, а также комплексные барьеры миграции.

Кислородные барьеры очень широко распространены в ландшафтах Земли, образуясь вновь и вновь в местах разгрузки так называемых «глеевых вод» на участках, богатых свободным O_2 . Из металлов осаждаются Fe и Mn; совместно с ними, но гораздо реже, и Co. Кроме указанных элементов здесь аккумулируются также сера и селен, в частности в местах выхода сероводородных вод. Одним из таких уникальных мест на Северном Кавказе является гора Машук и «Провал» на южном склоне горы, где в виде большой лужи скопилась сероводородная кислота естественного генезиса. Вблизи подобного сероводородного источника заметны новообразования серы в виде её самородной формы, являющейся антисептиком. H_2S может находиться и в растворе, и в газовой фазе. Кстати, на горе Машук подобных горячих сероводородных и радоновых источников достаточно много и они используются (как и гидротроилитовые (черные) грязи озера Тамбуканское, вблизи г. Пятигорска) при лечении радикулита, остеохондроза и иных болезней суставов.

Сероводородный (глеевый) барьер образуется в восстановительной почвенно-геохимической обстановке при наличии источников серы и углерода. В глубинах Земли при $t^\circ \geq 150^\circ C$ в породах и газах, содержащих CH_4 и сульфаты, возможно образованные H_2S по схеме: $CH_4 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + 2H_2O + H_2S$. Однако гораздо большее значение в образовании H_2S имеет деятельность сульфатредуцирующих бактерий:



Формирование H_2S сопровождается активным осадкообразованием Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cd, Ag, Hg, Sb, Bi, Mo. Сероводородные барьеры ярко выражены в дельтах северных рек, впадающих в морские бассейны: Сев. Дви-

ны, Мезени, Кулоя, Печоры, Енисей, по побережьям которых формируются своеобразные маршевые почвы и солончаки.

Глеевые барьеры (без участия H_2S). Возникают на участках интенсивного разложения растительных остатков и ВОВ без соединений серы и без доступа молекулярного O_2 . Показателем глеевой обстановки чаще всего являются очень низкие величины окислительно-восстановительного потенциала (Eh), большие концентрации ВОВ, наличие свободных H_2 и CH_4 , а также закисные формы Fe^{2+} и Mn^{2+} , которые с полифенолами образуют почти чёрные растворы, мигрирующие из гор. A_0 и временно прокрашивающие минеральный субстрат под лесной подстилкой в темно-серый цвет. Часто такие горизонты ошибочно принимают за гор. A_1 , а почву (в пределах подзон средней и северной тайги на бескарбонатных породах) также ошибочно диагностируют или как дерново-глеевую, или дерново-подзолистую глеевую.

Глеевые горизонты почв и пород имеют белёсую, сизую, голубовато-белесую, зеленую и ржаво-серую окраску. При окислении глеевых вод в местах их разгрузки (например, в ландшафтах курорта «Марциальные воды» Карелии где подобные воды на слабо выраженной озёрной террасе выходят у «подошвы» сельг на поверхность) отмечается интенсивное окисление Fe^{2+} , образование коллоидных систем $Fe(OH)_3$ и их выпадение в осадок. Через 12 часов стояния такая грунтовая вода буквально «насыщается» бурыми мелкими хлопьями гидроксида $Fe(III)$, являющегося весьма ёмким сорбентом для многих анионов (фульвокислот, PO_4^{3-}), ионов металлов и микроорганизмов. На глеевых барьерах (например, концентрические окрайки болот) — на гидрозольях $Fe(OH)_3$ — осаждаются Cu , Mo , U , Ag , Cr , V , As . Глеевые барьеры, как правило, являются двусторонними, а в краевых частях болот находятся комплексные барьеры: кислый, сорбционный, глеевый и биогеохимический.

Щелочные барьеры образуются на участках ландшафта, где реакция среды скачкообразно изменяется от кислой ($pH = 4,1-5,0$) до щелочной ($pH \geq 7,9$). В этих условиях из водных растворов осаждаются многие вещества, относящиеся к карбонатам, гидроксидам металлов, фосфатам, арсенатам и ваданатам. На карбонатных щелочных барьерах (в донных осадках озера Лача, в частности, вблизи г. Каргополя), наблюдается осаждение соединений Fe , Mn , Pb , Zn , Cu , Cd и многих других ионов металлов, а также компонентов ВОВ. Привнос частиц почвенного мелкозёма при эрозии способствует формированию в озере слоев сапропеля; поскольку он обогащён Ca и $ГС$, его нужно использовать как удобрение.

Кислый геохимический барьер диагностируется при резкой смене реакции среды от слабощелочной до кислой. На подобных барьерах осаждаются анионные мигранты: Si , Ge , Mo , As , Se , V , U ,... Сочетание кислого и восстановительного (глеевого) барьеров может возникнуть за счет жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий при наличии доступных форм органических веществ, например, мигрируемых ВОВ. Такие барьеры весьма сорбционно активны: здесь накапливаются кремний, молибден и уран.

Испарительный барьер возникает при интенсивном зимнем и летнем испарении почвенных растворов особенно в степных, сухо-степных и пустынных ландшафтах. Подобные барьеры способствуют вторичному засолению почв, при близком залегании грунтовых вод, что крайне негативно сказывается на развитии культурных растений. Масштабы вертикальной восходящей миграции водорастворимых солей в аридных почвах можно изучить с помощью МСЛ. Сорбенты — ионообменные смолы.

Сорбционные барьеры относятся к наиболее распространённым. Они формируются на участках почв, пород, донных осадков..., где водные или газовые миграционные потоки встречаются с природными сорбентами: доломитами, глинами, коллоидами Fe, Mn, Si... На формирование таких барьеров большое влияние оказывают гумусовые соединения и вторичные минералы — каолинит и монтмориллонит. Активными сорбентами в почвах являются коллоиды Fe, Mn, Si, Cr... Коллоиды гидроксида Fe, например сорбируют As, V, P, Sb, Se; а $Mn(OH)_2$ — Ni, Co, K, Ba, Cu, Zn, Gh, Au, W; коллоиды кремния — радиоактивные элементы; известняки и доломиты — Pb, Zn, Sr.

Глинистые минералы сорбируют ионы металлов лучше в слабощелочной среде, чем в кислой. Поэтому в чернозёмах более активно и более полно сорбируются различные тяжёлые металлы, в последствии загрязняющие различные виды сорбционных почвенно-геохимических барьеров: органо-генный (гор. O^T ...), органо-минеральный (гор. A_1), минеральный, (нижние горизонты почв), карбонатный, сульфидный, фосфатный (в гор. A_1 пахотных почв Европы) и сельскохозяйственную продукцию.

Наряду с качественной важна и количественная оценка барьеров по ряду параметров: градиент барьера, контрастность барьера и другие.

Градиент барьера (G) — показатель, характеризующий почвенно-геохимическую обстановку в миграционном потоке (восходящем-нисходящем, боковом...) сразу после барьера. Для расчёта величины G, например, для элювиального горизонта EL в подзолистой среднесуглинистой почве, необходимо знать миграционную массу изучаемого вещества (фульвокислот, Fe — ФК комплексных соединений) до и после барьера (в нашем примере — гор. EL имеет мощность $l = 25$ см). Учёт масс мигранта проводят с помощью МСЛ — колонки с приёмниками лизиметрических вод устанавливают на «входе» и на «выходе» мигранта из барьера. Величину G определяют по выражению: $G = (m_1 - m_2)/l$. Так, для компонентов ВОВ гор. EL является малоактивным барьером. Если m_1 — миграционная масса ВОВ перед барьером (допустим, $50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$), а после барьера $63 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$. Тогда получим $G = -13 \text{ г/м}^2 / 0,25 \text{ м} = -53 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$. Знак минус G означает, что вместо сорбции на барьере (гор. EL) происходит какая-то дополнительная мобилизация в раствор компонентов ВОВ и их активный вынос. Подобным образом, кстати, обнаруживаются в природных водах различные экотоксиканты давным-давно попавшие в почву, но сорбционно удерживаемые ею. Это характерно, в частности, для радионуклидов (^{90}Sr , ^{137}Cs ...), основным механизмом миграции которых, по-видимому, является диффузия.

Для расчета массы мигранта (на барьере) эмпирическим путём используют следующее выражение:

$$h = k_{\text{моб}} (C_1 - C_2) / (\alpha_1 - \alpha_2) / l, \quad (72)$$

где: l — мощность барьера (м),

$k_{\text{моб}}$ — коэффициент мобилизации (безразмерная величина) химического элемента из сложного (труднорастворимого) химического соединения в раствор; равен 0,05.

C_1 и C_2 — масштаб миграции изучаемых элементов до и после барьера (целесообразно рассчитать массу мигранта, а не только концентрацию — И.Я.);

α_1 и α_2 — сухой остаток аликвотов лизиметрических вод до и после барьера (единица измерения - %).

В расчетах следует обратить внимание на сопоставимость единиц измерения.

Пример. $k_{\text{моб}} C_{\text{орг}}$ ВОВ для хвойного опада в почвах подзолистого типа Подмоскovie равен 5%: C_1 и C_2 — соответственно полученные с помощью МСЛ 21 и 3 г/м²·год⁻¹; $l = 25$ см; α_1 и α_2 — соответственно 0,25 и 0,15%. Подставив указанные опытные данные в выражение для расчета h , получим:

$$h = 0,05 \cdot \frac{(21 - 3)100}{(0,25 - 0,15) \cdot 0,25\text{м}} = 90 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1} / 0,025 \text{ м} = 3600 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} \quad (73)$$

Откуда в числителе появился коэффициент 100? Поскольку проценты сухого остатка — это 0,1г/100 г, граммы сокращаются, а 100 идет в числитель. Расчёты показывают, что в данном случае — это очень активный органо-минеральный сорбционный барьер (горизонт A_1).

В таёжных ландшафтах природные и лизиметрические (почвенные) воды, как правило, ультрапресные по уровню минерализации, но сильно обогащены мобильными формами гумусовых соединений (ГС) — ВОВ. Поэтому эти разнообразные по молекулярно-массовому составу и физико-химическим свойствам органические и органо-минеральные соединения играют чрезвычайно важную и уникальную роль в формировании почв и биоты тайги, их эволюции, перераспределении в профилях продуктов почвообразования и экотоксикантов, в частности ТМ (Pb, Cd, Be, Zn, Hg, Cu...); выполняют своеобразные экологические функции в ландшафтах (И.М. Яшин, 1973, 1993, 2004).

Контрастность (технофильность) барьера рассчитывают, используя следующее выражение: $K_{\text{б}} = C_i / C_{\text{фон}}$, где C_i — реальное содержание мигранта в массе барьера (% , моль...) и $C_{\text{фон}}$ — фоновое содержание (или Кларк) изучаемого элемента (вещества), %. Например, содержание мобильных форм свинца в гор. O^{III} составило 0,11%, а Кларк Pb в коре выветривания составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Отсюда $K_{\text{б}} = 0,11 / 0,016 = 68,8$. Таким образом, несмотря на низкие концентрации ионов Pb^{2+} в почвенных растворах тайги, данный элемент очень активно накапливается на некоторых сорбционных барьерах. Пренебрегать низкими величинами экотоксикантов в ландшафтах и

почвах нельзя. Следует организовать стационарные наблюдения за миграцией экотоксиканта.

Комплексные барьеры наиболее широко распространены в ландшафтах земного шара. С этими барьерами связаны максимальные по динамике изменения форм миграции веществ. Например, в Чёрном море на глубинах 150-200 м от поверхности начинается сероводородный барьер и здесь нет биоты. Подобный барьер был изучен и в Красном море, причём, на дне отложились сульфидные полиметаллические рудные отложения Pb, Cu, Zn. Глубинные металлоносные рассолы, поднимающиеся по трещинам горных пород вверх, претерпевают трансформацию на кислородном барьере (в поверхностных слоях моря): закисное Fe(II) окисляется и переходит в Fe³⁺ с последующим образованием коллоидных частиц Fe(OH)₃↓. Последние представляют собой прекрасные сорбенты как для ВОВ, так и многих металлов, поэтому вода хорошо очищается. При осаждении Fe(OH)₃ увлекает растворимые формы Cu, Pb, Cd, а сам превращается в гетит. Здесь важную роль играют и сульфатредуцирующие бактерии, деятельность которых можно диагностировать как биогеохимический барьер.

Наряду с диагностикой барьеров миграции МСЛ успешно применяется для моделирования процессов мобилизации и трансформации ВОВ в экосистемах (см. стр. 98), а также уточнения подвижности в почвах кислотных реагентов: анионов Cl⁻, NO₃⁻ в агроландшафтах, что актуально при диагностике химической (почвенной) кислотности и «кислотных дождей».

Другими важным показателем активности мигрантов является их интенсивность миграции P_x. Она отражает количество вещества (моль, г...), мигрирующее за определенный промежуток опыта (месяц, сезон, год...) через заданную площадь сечения или точнее объём почвенно-геохимического барьера (м³). Рассчитывается P_x по выражению:

$$P_x = db/dt \text{ или } P_x = (b_2 - b_1)/(t_2 - t_1) \quad (74)$$

Однако данное выражение без учёта общей массы (валовой) формы мигранта отражает параметр P_x как скорость мобилизации элемента из твердой фазы в раствор. Если теперь величину db/dt разделить на массу химического элемента в форме оксида (валовое содержание) или его Кларк в коре выветривания (%), то получим следующее выражение:

$$P_x = \frac{1}{b_x} \cdot \frac{db}{dt} \quad (75)$$

Приняв db/dbx за U (импульс миграции), найдем:

$$P_x = U/dt \quad (76)$$

Выражение db/dbx — это приращение небольшой мобильной массы мигранта к валовой на расчетной площади (в принципе, это соотношение масс мигранта в жидкой и твердой фазах). По смыслу оно подобно k_{моб}.

Из выражения $P_x = U/dt$ можно найти значение импульса миграции $dU = P_x \cdot dt$. Импульс миграции — это плотность потока мигранта (модуль потока) за конкретный промежуток стационарного опыта через заданную (расчетную) площадь (m^2) почвы.

Поскольку $dU = db/dbx \cdot dt$, то взяв определенный интеграл, получим:

$$dU = \int_{b_1}^{b_2} \frac{db}{dbx_o} \int_0^t dt = \ln \frac{b_2}{b_1} \cdot t^{-1} \quad (77)$$

После преобразования найдем вид функции. Это восходящая экспонента:

$$b_2 = b_1 \cdot \exp(U) = b_1 \cdot \exp[P_x(t_2 - t_1)] \quad (78)$$

Пример. В результате техногенного загрязнения одной из агроэкосистем Подмосквья с дерново-подзолистыми почвами в гор. A_{max} содержание мобильной формы меди ($Cu-R, CuCl_2$) за 1 год достигло экологически опасного уровня — 2%, а Кларк меди в коре выветривания $\div 4,5 \cdot 10^{-30}\%$. Отсюда:

$$U = \ln b_2/b_1 = \ln 2 - \ln 4,5 \cdot 10^{-3} = 0,693 - (-5,404) = 6,1. \quad (79)$$

Величина $\ln b_1$ не изменяется, поскольку $\ln t$ (1 год) равен нулю.

Таким образом, импульс миграции ионов Cu^{2+} в гор. A_{max} довольно значительный.

5.3. Условия и процессы деградации физико-химических барьеров

В современных условиях экосистемы Земли функционируют при всё более усиливающихся антропогенных нагрузках. Особенно масштабное и негативное воздействие экотоксиканта испытывают ландшафты и почвенный покров вблизи промышленных объектов, свалок..., а также лесопарковые массивы в крупных городах. В этой связи весьма актуальной становится проблема, связанная с разработкой простых и надёжных полевых методов оценки потоков мигрантов, в том числе и многообразных экотоксикантов. Подобные методики особенно необходимы при экологическом мониторинге вблизи водо-охраных зон рек, озёр и водохранилищ, а также вокруг крупных свалок и хранилищ различных отходов производств: ЦБК, хвостохранилищ сырья и горных выработок, складирования ОСВ, опилок и окорки древесины, отходов крупных животноводческих комплексов, складов удобрений, ядохимикатов и т.д.

Для решения выше указанных задач и был разработан метод сорбционных лизиметров или устройство, являющееся своеобразной целевой «ловушкой» для мигрантов в почвах.

В данном разделе речь пойдёт о деградации ряда почвенно-геохимических барьеров и условиях, в которых реализуется внутрипочвенная и ландшафтная миграция веществ.

Деградация физико-химических барьеров происходит вследствие совместного действия внешних и внутренних факторов. Эти факторы, определяющие трансформацию и миграцию веществ, можно обобщить в три группы условий:

1-я группа — условия, влияющие на накопление и передвижение носителя (воды) в почвах и грунтах. Например, необоснованное осушение больших массивов болот в Шатурском районе Подмосковья вызвало резкое обеднение ландшафтов поверхностными водами, что привело к масштабным и трудно ликвидируемым пожарам. В результате мощные торфяники после пожаров превратятся в песчаные пирогенные почвы, а органогео-биогеохимический барьер полностью уничтожится; накопленные экотоксиканты включатся в миграционные водные потоки.

2-я группа — условия, определяющие химический и минералогический состав почвенно-грунтовой толщи, включая поступающие продукты антропогенного воздействия (удобрения, пестициды, вещества техногенного загрязнения).

3-я группа — условия, определяющие свойства и режимы почв. Они влияют на подвижность и мобилизацию ионов и веществ из компонентов почвы, а также поступающие в нее чуждые вещества — экотоксиканты.

Первая группа условий предусматривает оценку, с одной стороны, климатических параметров региона и их влияние на увлажнение территории (количество осадков, их режим, мощность снегового покрова, режим снеготаяния, КУ), а с другой — учет комплекса конкретных локальных факторов, определяющих водопроницаемость и водоподъемную способность почв (как миграционного барьера), а также поверхностный сток: гранулометрический состав, мощность гумусового слоя, почвогрунтов, условия рельефа и наличие растительности. Для примера сопоставим условия миграции на покатоном склоне моренного увала при различном гранулометрическом составе почвенно-грунтовой толщи: в одном случае — это мощные покровные тяжелые суглинки, в другом — флювиогляциальные крупнозернистые супеси на песках или флювиогляциальные песчано-супесчаные отложения мощностью до 60 см на суглинистой морене. Здесь наблюдаются существенные различия в абиогенной миграции веществ из-за неоднозначных процессов поверхностной эрозии, внутрпочвенного и латерального потоков, а также механизмов инфильтрации.

На моренном увале будет преобладать поверхностный (эрозионный) сток без измерения химического состава и свойств мигрантов. В песчано-супесчаном субстрате — внутрпочвенный (боковой) вынос веществ с радикальной химической трансформацией молекулярно-массового состава ВОВ, изменением свойств и форм миграции в частности, ионов металлов: Fe, Mn, Ca, Cu, Zn, Cd, Be...

Рассматривая первую группу внешних условий, необходимо оценить дифференциацию ландшафтов в связи с их конкретной гидрологической характеристикой и прежде всего с состоянием зоны выщелачивания.

Зона выщелачивания — это часть вертикального профиля почв ландшафта, в которой вещества перемещаются под влиянием силы тяжести и кинетической энергии масс атмосферных осадков, достигших поверхности почвы. Возможны следующие варианты и характеристика зон выщелачивания:

1) Выщелачивание мигрантов происходит до грунтовых вод, которые сопряжены с верхней толщей геохимического профиля ландшафта. Зона выщелачивания этого вида свойственна супераквальным (пойменным) ландшафтам. Здесь продукты водной миграции достигают грунтовых вод с возможными их загрязнением и выносом далее за пределы пойменного ландшафта в морские и речные бассейны и т.д.;

2) Выщелачивание веществ наблюдается глубже границы распространения корней, но не достигает грунтовых вод (элювиальный ландшафт тайги); Здесь типичны пульсации мигрантов;

3) Поверхностно-элювиальная зона выщелачивания веществ отличается тем, что атмосферная влага не проникает глубже корнеобитаемого слоя (20-40 см), что наблюдается в полупустынных и пустынных ландшафтах (при $KY \ll 1,0$).

4) Зона выщелачивания веществ, формирующихся в условиях мерзлотных элювиальных ландшафтов.

Вторая группа условий, определяющих химический и минералогический состав почво-грунтов, характеризует потенциальные возможности мобилизации в растворимое состояние химических элементов почвенных соединений и вносимых (поступающих извне) в почву веществ. Например, наличие солевых горизонтов в почвах указывает на возможность мобилизации легкорастворимых солей при орошении и резком изменении масштабов их миграции в пределах ЭГ ландшафта, а также негативном влиянии на произрастающие растения вследствие вторичного (восходящего) засоления почвенных горизонтов.

Систематическое применение легкорастворимых удобрений (калийные соли, растворимые азотные удобрения) на песчано-супесчаных почвах способствует повышенной миграции в почвах и ландшафтах ионов K^+ , NO_3^- , Cl^- , F^- , загрязнению ими грунтовых вод и усилению подвижности ТМ.

Третья группа условий характеризует свойства и режимы почв, усиливающие или затормаживающие перевод химических элементов из сложных соединений в растворимую и доступную для растений формы. К ним следует отнести: щелочно-кислотные свойства, ОВ-состояние (режимы) почв, сорбционную способность, микробиологическую активность и факторы, их определяющие. Например, возникающие в почве временные восстановительные условия (поверхностно-оглеенные почвы) способствуют развитию процесса денитрификации ($NO_3^- \rightarrow N_2 \uparrow$) и потере азота за счет его миграции в форме NO_3^- и N_2 при воздухообмене; эти же условия приводят к образованию повышенного количества ВОВ и, как следствие, возникновению более интенсивной трансформации различных элементов в растворимые и миграционные формы соединений: например, катионные формы пестицидов, об-

разование фосфорорганических соединений. Почвы хорошо гумусированные более полно поглощают многие пестициды, ослабляя на время их водную (абиогенную) миграцию в ландшафтах.

Кроме торфяников другим характерным примером деградации является эрозионный смыв песчано-супесчаного наноса (и деградация иллювиально-железистого V_f барьера) у почв подзолистого типа, имеющих двухчленное сложение почвенного профиля, после сведения леса. Вышедшие на поверхность глинистые или тяжелосуглинистые субстраты на европейском Севере менее благоприятны по свойствам, чем супеси и пески. Их весьма сложно окультуривать и лучше перевести в земли запаса (а частично и в неудобьи).

В современный период наблюдается химическая деградация гор. $V_f(h)$ в альфе-гумусовых подзолах, приуроченных к борovým террасам рек Сев. Двина, и зандровым полям Карелии. Механизм деградации, по-видимому, связан или с усилением биогенной активности микроскопических плесневых грибов-кислотообразователей, более активной миграцией окисленных форм VOB , действием «кислотных дождей» и совместной реализацией этих процессов. Наряду с указанными в почвах реализуется множество реакций, результаты которых визуально не отражаются на морфологии и химических свойствах, но приводящих к химической (структурной) деградации гумусовых веществ. Это сказывается на инертности гумуса, его слабой химической активности и изменении ряда экологических функций ГС. Такой гумус напоминает хранилище информации, которую пока биоте невозможно использовать.

Разработка экологических критериев деградации гумусовых соединений и нормирование техногенных нагрузок на почвы и другие компоненты агроландшафтов — сложные и актуальные проблемы. Они обусловлены негативными результатами часто необоснованного, а нередко и агрессивного техногенного воздействия на компоненты биосферы — почву, растительность, природные воды и т.д. Результат подобной деятельности сейчас уже хорошо известен почвоведом, геохимикам, экологами и земледельцам: повсеместное загрязнение и даже разрушение геосфер Земли.

Возникает острая необходимость в комплексных эколого-геохимических исследованиях, т.е. в экологическом мониторинге, на разных уровнях организации веществ в ландшафте. Для отдельных экосистем необходимо осуществлять и экологическую экспертизу объектов. Решение указанных задач зависит от правильного выбора системы методов исследований, которые должны отличаться определенностью выявляемых диагностических параметров и быть по возможности совершенными. Таким критериям отвечают современные инструментальные методы физико-химического анализа: они настроены на конкретные технологические (аналитические) процессы и «язык» ряда фундаментальных научных дисциплин — физики, химии и математики. Кроме того, чтобы получить достоверную информацию, например, о ГС и мигрантах почв, необходимо отобрать репрезентативные образцы (в вертикальной и горизонтальной координатах почвы), ис-

пользуя фактические сведения, например, о структуре почвенного покрова стационара (Б.Ф. Апарин, 2001).

Процесс деградации ГС (т.е. органо-минерального почвенного барьера) — это совокупность различных по природе и направленности реакций, протекающих в генетических горизонтах конкретной почвы, в ответ на целенаправленное (или неосмотрительное) воздействие тех или иных продуктов техногенеза (легкорастворимых солей, кислот, щелочей и других соединений), приводящее не только к изменению состава, свойств и структуры ГС, но и трансформации их некоторых функций в почве.

Когда уничтожается естественная растительность и распаиваются целинные почвы, наблюдается резкое изменение биогенного круговорота веществ (его емкость), гидротермического режима и состава групп живых организмов в экосистемах различных географических зон Земли, что обуславливает прежде всего изменение биогеохимического цикла углеродсодержащих соединений в системе: жидкие водорастворимые органические вещества (ВОВ) ↔ газообразные (CO_2 , CH_4 и др.) ↔ твердые продукты (ГС).

Нами выделены две группы макропроцессов, определяющих особенности деградации гумуса: внешние и внутренние. Внешние - действие солнечной радиации (в виде энергии - лучистой и тепловой), атмосферных газов и сопутствующих веществ, которые при контакте с атмосферной влагой, превращаются в агрессивные химические продукты («кислотные дожди»), кинетическое воздействие латеральных потоков воды, воздуха, а также воздействие льда, вызывающих как пространственное перемещение и перераспределение мелкозема в пределах макро- и мезорельефа, так и внутригоризонтные (почвенные) превращения высокомолекулярных и коллоидных структур и их «очистку» от минеральных солей, и, наконец, непосредственное тепловое влияние Солнца, особенно на не защищенную растениями поверхность почв и почвенного покрова (Яшин И.М., Черников В.А., 1998).

Внутренние факторы присущи почвам и определяются спецификой взаимодействия и взаимовлияния растительных сообществ (имеющих наибольшую биомассу) с компонентами почв, т.е. процессами почвообразования и биогеохимического круговорота веществ. Указанные факторы непосредственно воздействуют на ГС на ионно-молекулярном уровне через миграцию ВОВ, газов ионов H_3O^+ , продуцируемых не только растениями и микроорганизмами, но и активно мобилизуемых в раствор из растительного опада и лесных подстилок. Своеобразие внутренних факторов существенно зависит от гидротермического, окислительно-восстановительного и пищевого режимов, а также генезиса почв.

Деградацию ГС, по мнению Д.С. Орлова (1990), могут вызывать не только продукты техногенеза, но и естественные факторы, которые в аномальных биосферных условиях приводят к полному или частичному уничтожению растительного покрова - пожары, землетрясения, извержения вулканов, наводнения, засухи и др. Их следствием становится резкое

уменьшение биомассы растений и опада основных поставщиков ВОВ как источника ГС почв. Эти уникальные процессы изучены слабо.

Продукты техногенеза в основной массе являются токсикантами, поскольку не типичны для биосферы (в ней не воспроизводятся) и представляют угрозу как для живых организмов, так и для ГС почв. В отличие от внешних факторов действие продуктов техногенеза прослеживается на наиболее уязвимом для биоты и ГС направлении - ионно-молекулярном уровне, где господствуют химические и физико-химические, в том числе и сорбционно-десорбционные, ионообменные взаимодействия и превращения веществ (И.М. Яшин, 1993).

Выделяются следующие основные группы мезопроцессов, вызывающих деградацию ГС в почвах ландшафтов:

а) механические — водный сток и эоловый перенос ГС в составе фракций мелкозема по поверхности почв;

б) фотохимические — воздействие лучистой энергии (квантов $h\nu$) Солнца;

в) химические — воздействие легкорастворимых солей, щелочей, органических и минеральных кислот.

г) биохимические — связанные с активизацией ферментов новых групп микроорганизмов, способствующих более быстрой трансформации, в том числе и минерализации, консервативных — устойчивых ГС, сорбционно закреплённых на матрице почвы;

д) биогеохимические — обуславливают образование новых и трансформацию зрелых молекулярных структур ГС за счет внутрипрофильной (водной) миграции ВОВ, мобилизующихся в раствор из растительных остатков и корневых выделений живых растений (Черников В.А., Яшин И.М., 1996).

Деградация ГС почв может быть вызвана прямым воздействием продуктов техногенеза, например, водорастворимых солей, содержащимися в орошаемых водах, удобрениях, эоловых и приморских отложениях, и вовлекаемых в циклы почвообразования в сухо-степной зоне.

Продукты техногенеза (в частности, ионы тяжелых металлов — Cd, Pb, Zn и др.) могут оказывать и опосредованное влияние — через биоту. Так, в шведских, австралийских и американских фосфатных туках обнаружено до 17...90 мг Cd на 1 кг. То же иногда наблюдается и в отношении Zn и Sr (Я.М. Аммосова и др., 1988). В условиях таежной зоны (при активном формировании ВОВ с ярко выраженными кислотными и комплексообразующими свойствами) ионы тяжелых металлов активно мобилизуются в раствор и приводят к сукцессиям групп микрофлоры — доминированию грибов (плесневых), которые являются активными кислотообразователями. Новообразованные ВОВ, связывая ионы тяжелых и типоморфных металлов в водорастворимые органо-минеральные и иные соединения, способствуют их более активной внутрипочвенной и геохимической миграции. Главное, что такие соединения более доступны живым организмам, чем их нахождение в типичных (труднорастворимых) для почв и кор выветривания формах. Кон-

стативируется усиление процессов мобилизации ВОВ, в частности, их наиболее миграционно способных компонентов — низкомолекулярных органических (НМОК), уоновых и фульвокислот. Последние при водной внутрипочвенной миграции вступают во взаимодействие с нативными ГС почв, обуславливая их трансформацию (И.М.Яшин и соавт., 2004).

Заметный ущерб функционированию системы растительные фитоценозы ↔ ГС почв наносят «кислотные дожди» (термин введен английским химиком А. Смитом). Климат европейской части России формируется при активном участии воздушных масс Атлантики. Поэтому на европейскую территорию страны привносится в 8...10 раз больше промышленных выбросов, чем возвращается в обратном направлении. В северной Европе, например, на 1 га ежегодно выпадает 30...60 кг серы и 15...30 кг азота. Вообще в атмосферу Земли за год выбрасывается > 100 млн. т. оксидов серы и 50 млн. т. азота. «Кислотные дожди» (с рН 2...3,6) приводят к выщелачиванию из почв щелочноземельных оснований, кислотному гидролизу ГС и минералов, угнетению, а нередко гибели живых организмов почв. Одновременно наблюдается скачкообразный переход в мобильное состояние тяжелых металлов — Zn, Cd, V и Cu. Из-за «кислотных дождей» в последние годы в 2000 озер Швеции исчез лосось, в ФРГ погибло 1500 га зрелого леса. Дожди на севере США стали более кислыми в 30...40 раз. По данным канадских авторов, водорастворимые органические вещества, содержащиеся в озерной воде в динамическом потоке, извлекают из медных трубопроводов соответственно (мкг/л): 5 (Cu^{2+}), 3 (Pb^{2+}) и 44 (Zn^{2+}), а в статике (настаивание 10 сут): 4267 (Cu^{2+}), 329 (Pb^{2+}) и 2080 (Zn^{2+}). Таким образом, чем продолжительнее контакт ВОВ кислотной природы с различными металлами, тем активнее мобилизация в раствор ионов металлов и формирование новых металлорганических и иных комплексов, активно реагирующих затем с ГС, особенно в периоды сезонного переувлажнения верхних генетических горизонтов почв (Ф.Р. Зайдельман, 1998, 2003).

Своеобразное химическое влияние на ГС оказывают легкорастворимые минеральные удобрения (активные химические электролиты) и различные мелиоранты — фосфогипс, фосфорит и известковые материалы. А.Ю. Кудеяровой (1991), например, установлено, что высокие дозы ортофосфатов, вносимые в дерново-подзолистую почву, способствуют заметной мобилизации в раствор мобильных форм ГС и их миграции в генетическом горизонте ($A_{\text{пах}}$). Однако механизмы таких взаимодействий и особенности трансформации удобрений и мелиорантов с участием ВОВ, солей и других соединений остаются экспериментально слабо обоснованными.

Установлено, что эти вещества влияют, прежде всего, на пищевой режим, величину рН и Eh, на состояние почвенно-поглощающего комплекса и биологическую активность почв агроландшафтов. Однако и эти вопросы требуют дальнейшего обоснования. Растворимость ГС в лабораторных условиях, например, может уменьшаться из-за повышения активности ионов Ca^{2+} (мобилизуемых из мелиорантов), Fe^{2+} и Al^{3+} . Пептизация ГС протекает наименее активно после внесения фосфогипса. Использование

CaCO₃ резко снижает долю фракций ГС, извлекаемых непосредственно водным раствором 0,1 н. NaOH. Критерии и параметры диагностики гумусового состояния почв охарактеризованы и совершенствуются лишь в последние годы 20-го столетия (Д.С. Орлов, 1974, 1988; Л.А. Гришина, 1986; Р. Тейт, 1991; И.М. Яшин, 2005). Представления о биогеохимических принципах гумусообразования сформулированы Д.С. Орловым (1990): они требуют экспериментального обоснования в ландшафтах.

Диагностические же критерии структурной деградации ГС в почвах агроландшафтов только начинают разрабатываться, во-первых, не так давно существовала точка зрения, что удобрения и мелиоранты, вносимые в почву, не могут негативно воздействовать на ГС почв. Во-вторых, диагностика гумусового состояния в принципе не завершена, как и не завершены научные изыскания по проблеме формирования системы ГС в почвах различных геохимических ландшафтов. «...Ни одну из разработанных схем превращения гумусовых веществ нельзя считать доказанной. Почти каждый факт, используемый для подтверждения какой-нибудь схемы, может быть почти с тем же успехом обращен в пользу другой» (Л.А. Гришина, 1986), отмечая далее, что «...конечный итог гумусообразования будет... зависеть от двух факторов — термодинамической устойчивости образующихся молекул и кинетики трансформации (ГС и растительных остатков — И.Я.) под воздействием почвенной биоты».

Поэтому специалисты вполне обоснованно предлагают новые методические подходы при разработке параметров диагностики гумуса почвы (В.А. Черников, 1986; И.М. Яшин, 2005).

5.4. Оформление и анализ результатов почвенно-экологических исследований

Ранее были рассмотрены особенности применения метода вариационной статистики при оценке масштаба миграции ВОВ в почвах, а также охарактеризованы типичные ошибки при химическом анализе веществ. В данном разделе будут охарактеризованы особенности оформления табличных экспериментальных данных и показана возможная интерпретация фактически результатов опытов.

Охарактеризуем указанные положения на примере Лесной опытной дачи (ЛОД) Российского государственного аграрного университета (РГАУ — МСХА им. К.А. Тимирязева); отметим, что ЛОД — уникальный заповедник, расположенный в северной части г. Москвы, который уже 140 лет успешно выполняет функции природного учебного и научного центра. Ниже представлены некоторые результаты полевых (стационарных) исследований, выполненные дипломниками и аспирантами совместно с И.М. Яшиным. Использовались также опытные данные проф. Л.В. Мосиной и иных специалистов.

Установлено, что величины p_{HCl} изучаемого дерново-подзола контактно-глееватого супесчаного на двучленных отложениях находятся в пре-

делах 3,0-4,4 (за исключением квартала 7; сосна пробная площадь «П»); это очень сильно кислая реакция среды. Причем эта ситуация характерна для всех 8-ми изученных профилей. Наиболее высокие значения pH_{KCl} ($\bar{x} = 3,4$) отмечены в гумусово-аккумулятивном гор. A_1 ; вглубь по профилю они незначительно уменьшаются до 3,5-3,7. Высокая степень кислотности, по видимому, обусловлена не только естественными факторами: генезисом почвы, спецификой функционирования хвойных лесопарковых фаций, но и выпадением «кислотных дождей» (с преобладанием HNO_3). По данным Л. Комаревцевой (1972) в этих почвах обнаружено повышенное содержание такого кислотообразователя как обменный алюминий: 5-7 мг/100 г.

Сумма поглощенных щелочноземельных оснований ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) в изученных почвах весьма низкая и лишь в почвах кварталов 10 и 7 на старовозрастных посадках лиственницы и сосны достигает 6-12 мг-экв/100 г почвы. Отмечен высокий коэффициент пространственного варьирования (V) этого показателя, достигающий в среднем для гор. A_1 — 82,9%, гор. A_1/EL_h — 89,7% и EL/V — 93,6%. Для данного параметра правило трёх сигм ($x \geq 3\sigma$) не выдерживается по генетическим горизонтам. Это свидетельствует о высокой динамике щелочноземельных катионов в почве и их мозаичной аккумуляции. Полученные данные с математической точки зрения не достоверны: необходимо совершенствовать методику отбора проб почвы с учётом микро,- мезо,- и макроструктуры почвенной массы (педы, кутаны, новообразования — конкреции и т.д.) по генетическим горизонтам. Усреднение образцов (их смешивание) приводит, очевидно, к трудно объяснимым артефактам или неопределенности. Такой подход использовался в производственных целях.

Содержание общего гумуса, диагностированное по методу И.В. Тюрина в гор. A_1 лесопарковых дерново-подзолов ЛОД, характеризуется как высокое; обычно оно не превышает 2,5-3,2% (почвы Краснопахорского лесничества и учхоза «Михайловское» МСХА: Л.О. Карпачевский, 1978; И.М. Яшин, 1993). Содержание гумуса рассчитывается как $C_{орг} \cdot 1,724$, а коэффициент 1,724 находят из соотношения 1/0,58 при условии содержания 58% $C_{орг}$ в ГС. Хотя подобный подход не совсем корректный: не во всех почвах среднее содержание $C_{орг}$ равно 58%.

Судя по аналитическим данным и результатам изучения миграции ВОВ, в верхних горизонтах почв ЛОД активно выражена их нисходящая миграция. Поэтому гор. Е (супесчаный, залегающий на тяжелом суглинке) пропитывается ВОВ, например, полифенолами и в летний сезон при изучении почв часто ошибочно принимают как гор. A_1 . Точнее, этот горизонт нужно обозначить как A_1/E поскольку с глубины 12-17 см гумус становится очень мобильным (слабо удерживается супесью); а про составу — фульватным см. фото 1. С математической точки зрения достоверными являются результаты опытов только по горизонтам A_1 и A_1/EL_h , то есть до глубины 25-35 см.

Величины гидролитической кислотности очень высокие как в гор. A_1 , так и в нижних EL/V . Старовозрастные посадки лиственницы и сосны, как

правило, отличаются более высокими значениями N_r . Очевидно, этот факт генетически связан с мобилизацией в раствор ВОВ и ФК с ярко выраженными кислотными свойствами. При этом, как и содержание щелочно-земельных оснований, величины N_r не достоверны для горизонтов A_1 и A_1/EL_h : \bar{x} заметно меньше величины 3σ .

Исследование современной экологической ситуации, в частности, специфики загрязнения почв лесопарковых ландшафтов ТМ показало, что верхние генетические горизонты изучаемых почв заметно загрязнены Pb, Zn и Cu, в частности, в парцеллах ЛОД, прилегающих к автомагистралям города. Защищая от загрязнения почвенный покров, приземный слой воздуха и воды, древесные насаждения чутко реагирует как на аэрозоли, содержащие кислотные компоненты (анионы Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ...), так и на пыль и сажу с ТМ. Поэтому древесные породы страдают суховершинностью, а часть их вегетативной массы опадает. В результате среднестатистический запас лесной подстилки в таких лесопарковых фациях временно возрастает, что можно зафиксировать по скачку водной миграции ВОВ с кислотными свойствами из гор. A_0 .

В этой связи использование метода сорбционных лизиметров позволяет получить новую информацию как о трансформации веществ в почве, так и о миграции различных химических соединений в ландшафтах. Становится понятным интерес исследователей к изучению экологических функций ВОВ таежных экосистем (И.М. Яшин, 1993).

Ниже представлен фактический экспериментальный материал по диагностике продуктов трансформации известковых мелиорантов в сорбционных лизиметрах. Цель стационарного опыта, проведенного на ЛОД: во-первых, оценить масштаб нисходящей (водной) миграции ряда ТМ из гумусово-аккумулятивного горизонта A_1 и A_0 уже загрязненных в той или иной степени ТМ; во-вторых, установить масштаб миграции ВОВ кислотной природы, как движущей силы миграции ТМ и, в-третьих, выяснить особенности мобилизации ионов ТМ из мелиорантов в сорбционных лизиметрах и определить их формы миграции.

На основе полученных данных по миграции ВОВ рассчитаем градиенты барьеров миграции по верхним генетическим горизонтам. Для первой группы сорбционных лизиметров (СЛ), установленных на глубине 10 см, получим следующее значение $G_{A_1} = (41,4 - 18,7) / 0,06 \text{ м} = 378,3 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$; для 2-й группы СЛ, установленных на глубине 12 см, получим:

$$G_2 = (18,7 - 11,5) / 0,02 \text{ м} = 360 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} \quad (80)$$

Величины барьера миграции G_1 и G_2 достаточно близки, что указывает на функционирование сорбционных лизиметров (СЛ) в однородном элементарном почвенном ареале (ЭПА). Для 3-й группы СЛ, установленных под гор. A_1 (14 см), величина G_3 равна:

$$G_3 = (11,5 - 14,9) / 0,02 \text{ м} = -170 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} \quad (81)$$

В этом случае данный элементарный почвенный ареал (ЭПА) функционирует «на вынос», а не на поглощение ВОВ, причем это не постоянная величина: с изменением внутренних условий миграции знак G может становиться и положительным, и отрицательным. Суммируя значения всех G , получим среднее $G = 189,4 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$.

Рассмотрим особенности поведения Pb, Cd и Zn на органо-минеральных сорбционных барьерах (гор. А₁). Для 1-го слоя гор. А₁ по свинцу имеем: $G_{\text{Pb}}^1 = (45,2 - 24,3) / 0,02 = 1045 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$; для второго слоя: $G_{\text{Pb}}^2 = (24,3 - 33,7) / 0,02 = -470 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$. А в итоге $G_{\text{Pb}}^1 + G_{\text{Pb}}^2 = G_{\text{Pb}}$ ($575 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$) из гор. А₁ (14 см). По Cd и Zn расчеты не проводим. Для них сорбционный барьер в слое 14 см также функционирует на мобилизацию и вынос. Таким образом, даже такой ёмкий и универсальный барьер миграции как гумусово-аккумулятивный горизонт А₁ функционируют в разных «точках» почвенно-геохимического ландшафта неоднозначно: и на поглощение мигрантов, и на их «сброс» из зоны сорбции в глубь профилей почв с загрязнением грунтовых вод.

Полученные сведения позволяют рассчитать фактические величины $k_{\text{моб}}$ ионов Pb^{2+} из техногенной пыли, поступившей в почвы ЛОД. $k_{\text{моб}} = m_{\text{ж.}}/m_{\text{тв.}} = 34,4 \text{ мг/м}^2 / 15550 \text{ мг/м}^2 \text{ PbO} = 0,0022$. Умножив на 100, найдем массовую долю ионов Pb^{2+} , мобилизуемую ежегодно из PbO в раствор, получим:

$$0,002 \cdot 100 = 0,22\% \text{ или } 0,22 \text{ г/100 г.} \quad (82)$$

Рассмотрим среднестатистические параметры миграции в контрольных вариантах стационарного опыта по мобилизации в раствор ионов ТМ и их сорбция целевыми сорбентами: катионитом КУ-2 в H^+ - форме и низкозольным активированным углем «карболен» в колонках, установленных в профилях почв ЛОД. Из результатов опытов по вариантам 4-6 вычитались данные, полученные по «контролю», т.е. часть массы мигрантов, которая циркулирует в профиле самой почвы.

Установлено, что масштаб миграции ионов Cd^{2+} в сравнении со свинцом оказался на порядок меньше: $4 \text{ мг/м}^2 \text{ Cd}^{2+}$ и $34,4 \text{ мг/м}^2 \text{ Pb}^{2+}$. При этом большая часть Cd^{2+} мигрирует в форме простых и сложных солей с положительным знаком заряда и сорбируется катионитом в колонках (55,0% от общей массы Cd). Причем заметная часть миграционных форм Cd поглощается активированным углем (45%), т.е. мигрирует или в виде отрицательно заряженных Cd-органических комплексных соединений, или сложных молекул с нулевым знаком заряда.

Цинк мигрирует в гор. А₁ преимущественно в форме положительно заряженных катионов (простых или сложных), что можно уточнить в дальнейших опытах с помощью метода гель-хроматографии. Например, А.И.Карпухин (1988) показал, что простые ионы металлов передвигаются по хроматографической колонке с гелем декстрана G-10 очень медленно в сравнении с устойчивыми металлоорганическими комплексами (с молекулярными массами > 1000 и $< 10\ 000$ дальтон), поскольку они (как и ионы

легкорастворимых солей) сначала диффундируют в частицы (гранулы) геля, а потом выходят из них.

В 4-м варианте опыта, где изучалась сорбция миграционно способных форм ТМ тонким слоем порошка доломита, было установлено:

1) ионы Pb^{2+} весьма активно сорбируются указанным химическим мелиорантом. В сорбентах, располагавшихся в колонках ниже слоя $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, было диагностировано — 5,3 мг/м² ионов Pb^{2+} (в контроле 21,3), 0,84 мг/м² Cd^{2+} (в контроле — 1,8) и 68,3 мг/м² Zn (в контроле — 62,3). В отношении ионов Zn^{2+} наблюдается «отрицательная сорбция»: мобилизация ионов Zn^{2+} из мелиоранта,

2) порошок доломита поглотил 75,1% Pb^{2+} , 53,3% Cd^{2+} , а Zn^{2+} на доломите не сорбировался: напротив, наблюдалась отрицательная сорбция, 3) часть катионов Cd^{2+} , вытесненных из КУ-2 0,1 н. HNO_3 , также была мобилизована из мелиоранта в раствор преимущественно в форме катионов.

В 5-м варианте (без доломита, но с внесением в лаборатории в виде раствора 10 мг $CdCl_2$) по сравнению с контролем сорбция Pb активированным углем несколько снизилась — с 61,9 до 46,9%; в отношении Cd она незначительно возросла — с 45,0 до 55,6, а Zn не сорбировался вообще, что связано, очевидно, с природной флуктуацией загрязнения экосистем поллютантами. На катионите КУ-2 присутствие ионов Cd^{2+} незначительно уменьшило поглощение катионов Pb^{2+} (с 38,1 до 23,7%) и Cd^{2+} (с 55,0 до 33,3%). Сорбция ионов Zn^{2+} осталась прежней: 79,4 (в контроле) и 76,0% в 5-м варианте.

5.5. Экспериментальное и математическое моделирование процессов трансформации растительного опада с помощью методов сорбционных лизиметров и радиоактивных индикаторов

Введение. Изучение процессов, протекающих в экосистемах, не всегда доступно для точного эксперимента. Нередко исследуются не сами процессы, а их продукты. В этом случае эффективным становится совместное применение, в частности, методов экспериментального и математического моделирования, а также использование современных физико-химических методов анализа: радиоактивных изотопов, метода сорбционных лизиметров (МСЛ) и хроматографии. Практике применения указанных методов при изучении процессов трансформации растительного опада в подзолистых почвах тайги и оценке некоторых математических моделей посвящена настоящая работа.

Объекты исследований. Стационарные площадки были расположены в Архангельской области - в Вилегодском и Няндомском районах, а также в Подмосковье – в смешанном лесу и на вырубке учхоза «Михайловское». В 1981-1993 и 1999-2005 гг. были изучены генетические свойства подзолистых почв, состав гумуса и водная внутрипрофильная миграции ВОВ [см. здесь и далее литературу к данному разделу: 5, 21-26].

Методы исследований. Используются три группы методов исследований: первая – полевые: маршрутные исследования и закладка катен (включая лизиметрические опыты – рис. 1); вторая – лабораторные (в том числе и современные физико-химические методы: хроматография, радиоактивные индикаторы); третья – экспериментальное и математическое моделирование [13, 18, 19, 25]. С помощью МСЛ, в которых в качестве сорбента использовался низкозольный активированный уголь «карболен», органические иониты и оксид алюминия, изучен компонентный состав и масштаб миграции ВОВ в профилях изучаемых почв в годовом и сезонных циклах водной миграции. Для различных растительных остатков (хвоя ели, мхи и лишайники, кора древесных пород) был экспериментально установлен коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ ВОВ¹⁶: их возможный (абсолютный) масштаб мобилизации из твёрдой фазы растительного опада (или лесной подстилки) в раствор [22].

При изучении трансформации опада растений стремились к тому, чтобы модель была функционально схожей с оригиналом, а результаты опытов можно применить к экосистеме [6, 9]. Такие эксперименты, как правило, трудоёмкие, дорогостоящие и длительные.

Напомним основные этапы экспериментального моделирования как подготовительного звена перед составлением математических моделей:

1-й этап - сбор первичной информации об изучаемых экосистемах;

2-й этап - постановка цели и задач исследования, например, разработка и проверка рабочей гипотезы о *биогенной кислотности таёжных экосистем*. Отметим, что традиционно кислотность рассматривается на уровне одной подсистемы – почвы. При таком методологическом подходе неполно учитываются экологические связи и взаимодействия почвы с таёжной биотой: известно, что биота задает поток ионов водорода в форме органических кислот;

3-й этап - обоснование основных допущений при моделировании. Иначе говоря, следует обоснованно упростить реальный объект: например, вместо верхнего почвенного горизонта (лесная подстилка), в котором происходит трансформация растительного опада и формируются ВОВ, в авторской модели используются сорбционные лизиметры со слоями чистых сорбентов, кварцевым песком и образцами растительных остатков. Такие модифицированные лизиметры устанавливаются как под лесную подстилку (контроль), так и без неё в изучаемой таёжной экосистеме;

4-й этап - создание математической модели и её исследование [2, 11, 15, 19]. Причем, из множества моделей необходимо подобрать и проанализировать наиболее подходящую. Модели могут: *реальные* (натурные, аналоговые), *концептуальные* (вербальные и графические) и *идеальные* (знаковые). Последние включают математические модели, классифицированные на численные (имитационные), динамические, точечные (пространствен-

¹⁶ $k_{\text{моб}}$ отражает соотношение масс мигранта в жидкой и твердой фазах почвы, выраженных в одних единицах измерения, например, г/м². Данный параметр позволяет в дальнейшем рассчитать вовлечение конкретного иона металла из твердой фазы (почвы, ОСВ, удобрения, CaCO₃...) в раствор.

ные), детерминированные (стохастические) и дискретные [6, 9, 20]. Наряду с реальной (натурной) моделью (сорбционные лизиметры) нами были изучены и использованы некоторые математические модели. Так, *концептуальная модель, в частности*, позволяет охарактеризовать природный процесс, явление (или всю экосистему) с помощью научных доказательств. Например, подобной моделью может служить *экологическая концепция гумусообразования* в почвах тайги [21], а также концепция *биогенного кислотообразования* в экосистемах таёжной зоны [23-25].

5-й этап - проверка адекватности выбранной модели реальному объекту и указание границ применимости использованных моделей (реальной и математической). Границы применимости модели определяются теми допущениями, которые делались при подборе модели (причем, чем больше допущений, тем уже границы её применимости). Для проверки достоверности данных, полученных с помощью сорбционных лизиметров, в них наряду с обычным опадом растений использовали растительную массу, тотально меченую радиоактивным изотопом ^{14}C [21, 22 - табл.1, 2].

Результаты исследований. Моделированию в экологии посвящено много работ. Ряд из них выполнен выдающимися математиками: Лотка, Вольтерра, Ляпуновым, Колмогоровым, а также экологами [1,6,9,10, 27 и другими]. Основоположником математических популяционных моделей принято считать Т. Мальтуса, работавшего в конце 18-го века. Установленный им экспоненциальный закон роста популяции, имеет смысл на коротких временных интервалах. В дальнейшем были разработаны модели, которые описывали стабилизацию популяций в экосистеме (например, модель Ферхюльста). Следующим заметным шагом считается моделирование взаимодействия двух и более видов в экосистеме. Эти исследования были начаты в 20-х годах прошлого столетия А. Лоткой и В. Вольтерра. Независимо друг от друга данные авторы математически охарактеризовали экологическую ситуацию «хищник-жертва». Вначале данная модель была с интересом воспринята специалистами. Но уже через некоторое время она подверглась критике и, например, в книге Клементса Ф. и Шелфорда [28] о ней уже не упоминалось.

Известно, что экологические взаимодействия между видами таёжной биоты, с одной стороны, и биоты с почвами – с другой, неразрывно связаны с миграционными потоками ВОВ: органическими кислотами, антибиотиками, полифенолами, колинами. С помощью ВОВ по трофическим цепям переносятся вещества и энергия. Так, американский эколог Ю. Одум [цит. по 19] классифицировал межвидовые взаимодействия в экосистемах на следующие категории: *аменсализм, комменсализм, конкуренция, хищничество* (включая паразитизм), мутуализм и другие. Важно выяснить, являются ли межвидовые взаимодействия системообразующими или природная экосистема *выступает просто объединением относительно независимых видов биоты и продуктов их жизнедеятельности* – твердых, жидких и газообразных [12, 15-17].

При *аменсализме* наблюдается аллелопатическое (химическое и биохимическое) воздействие одного вида биоты на другой с помощью органических экотоксикантов [12, 22, 24]. Среди продуцентов антибиотиков наиболее часто диагностируются в почве агроэкосистем микроскопические плесневые грибы, особенно при переувлажнении: агрономы отмечают «*почвоутомление*», например, в плужной «*подошве*» многих типов почв.

Таблица 1

Баланс масс новообразованных ВОВ при трансформации растительного опада, тотально меченного радиоактивным изотопом ^{14}C , на поверхности глубоко подзолистых легкосуглинистых почв средней тайги Архангельской области (И.М. Яшин, 1993).

Основные статьи баланса ВОВ по ^{14}C *, идентификация микропроцессов гумусообразования в экосистемах	Лесные почвы		Пахотная автономная почва (плакор)
	Автономная (плакор)	Полугидроморфная (западина)	
1. Осталось в растительном субстрате (консервация опада растений),	16,1±0,3	29,5±0,9	5,8±0,2
2. Поглощение корнями растений и мхами (включение в биогенную миграцию),	0,9±0,0	7,4±0,6	0,1±0,0
3. Включение в гумусовые соединения почвы в слое внесения радиоактивной метки ^{14}C (0...3 см) — обновление главным образом молекул фульвокислот ,	5,8±0,1	18,2±0,4	4,1±0,1
4. Биодеградация ВОВ до конечных продуктов (CO_2 , H_2O и минер. солей),	70,4±4,6	32,4±2,5	83,0±4,1
5. Включение в абиогенную миграцию с потоком гравитационной влаги (нижняя граница зоны миграции - 39...44 см).	6,8±0,2	12,5±0,3	7,0±0,2
Всего	100 %	100 %	100 %

* Процент суммарной радиоактивности исходного органогенного субстрата через 2 года наблюдения.

В этом эксперименте участвовали профессора А.И. Карпунин и И.Г. Платонов. Активность изотопа ^{14}C в элюатах из активированного угля (водо-ацетоновом и аммонийном) определяли жидкостно-сцинтилляционным методом на бета-спектрометре «Rack beta». Ошибка измерений 3-5%. Степень радиоактивности твёрдых субстратов (растительных образцов, сорбентов, кварцевого песка) измеряли на приборе ПП-8 («Волна») в гелевых сцинтилляторах с газоразрядным счётчиком Т-25-БФЛ.

Конкуренция реализуется по трем основным направлениям: *первое* - конкуренция за тот или иной ограниченный ресурс (соперничество), *второе* - взаимное аллелопатическое ингибирование с помощью алкалоидов, полифенолов... (антагонизм) и *третье* - непосредственная «борьба – активное взаимодействие» между видами за пространство, свет, пищу (агрессия), [9, 17].

Хищничество в экосистеме. Теоретические изыскания Лотка и Вольтерра в этом направлении оказались продуктивными. Заметным этапом в развитии теории экологического моделирования стала работа академика А.Н. Колмогорова (1972), в которой проведено математическое исследова-

ние системы «жертва-хищник». В этом труде детально сформулированы условия, при которых в рассматриваемой системе реализуется *устойчивое стационарное состояние* или *устойчивый предельный цикл*.

Процессы в экосистемах являются динамическими как в пространстве, так и во времени (сезонные изменения). При этом любая задача динамики представляется в виде системы дифференциальных уравнений, а их интегрирование соответствует решению поставленной задачи [8, 17, 20]. Обычно интегрирование сводится к вычислению средних траекторий $r(t)$ движения точек или *нахождения вида функций*. В математическом описании динамической системы можно выделить два момента: *первый* – оценка местоположения и скорости изучаемых веществ в какой-то момент времени (их часто называют начальными условиями) и *второй* – интерпретация уравнений движения, связывающих динамические (движущие) силы с ускорениями. Интегрирование уравнений движения позволяет перейти от начального состояния, например, экосистемы к последующим, т.е. найти совокупность траекторий её развития, что очень актуально при оценке функционирования экосистемы. Перейдём к рассмотрению авторских экспериментальных данных по трансформации растительных остатков и формированию групп ВОВ.

Стационарные исследования показали, что в экосистемах тайги *биополимеры лесной подстилки и хвойного опада (лигнин, смолы, клетчатка)* являются одним из главных источников ВОВ и фульвокислот (ФК) с ярко выраженными кислотными свойствами. В то же время растительные биополимеры выступают *эффективными сорбентами* в отношении различных химических соединений, а также компонентов ВОВ. Среди основных статей баланса ВОВ в лесной подзолистой почве наиболее значимым является процесс их биodeградации микроорганизмами: появляются новые жидкие и газообразные продукты; выделяются тепло и энергия, заключённая в химических связях ВОВ. Наряду с этим высвобождаются и элементы питания в доступной форме. Установлено, что в автономной и полугидроморфной подзолистых почвах стационара «Вилегодский» минерализуется соответственно $70,4 \pm 4,6$ и $32,4 \pm 2,5\%$ ВОВ по $C_{орг}$; в пахотной почве автономного геохимического ландшафта эта величина достигает максимальных значений - $83,0 \pm 4,1\%$ общей массы $C_{орг}$ ВОВ (табл. 1).

С помощью процесса биodeградации компонентов ВОВ в таежной экосистеме осуществляется взаимосвязь между древесно-кустарничковой растительностью, мхами, лишайниками и *микроорганизмами – мутуалистические взаимоотношения (иначе форма симбиоза)*. Повышается биологическая активность длительно промерзающих и часто оглеенных подзолистых почв, осуществляется трансформация почвенных минералов (например, в результате реакций кислотного гидролиза) с образованием новых органоминеральных комплексных соединений. В наших опытах установлено, что сорбированные на почвенной матрице «старые» молекулярные структуры гумусовых веществ медленно обновляются молекулами ВОВ. В полевом опыте за 2 года обновилось от $4,1 \pm 0,1$ до $18,2 \pm 0,4\%$ молекулярных структур

ФК, которые изучали по схеме Тюрина в лаборатории наряду с гуминовыми веществами. Причем, масса ФК в почве заметно преобладала над гуминовыми веществами. В этом случае вполне логична увязка веществ фотосинтетической природы (и процесса фотосинтеза) с новой системой гумусовых почвенных соединений тайги – фульвокислотами, которые закрепляются на почвенной матрице, и процессом таежного гумусообразования [5, 21]. Формируются выгодные биоте ФК.

Таблица 2

Распределение ^{14}C по фракциям новообразованных групп ВОВ при трансформации растительных остатков ячменя (тотально меченных изотопом ^{14}C) в сорбционных лизиметрах с активированным углем (вырубка, учхоз «Михайловское»; наблюдения: 11.10.1991 – 02.06. 1992 гг.)¹⁷.

Исходная масса растительных остатков, мг	Активность $C_{\text{орг}}$ групп ВОВ в элюатах с угля, % от суммарной радиоактивности		Суммарная радиоактивность $C_{\text{орг}}$ ВОВ/ %	Суммарная радиоактивность $C_{\text{орг}}$ жидких новообразованных ВОВ, % от исходной активности ^{14}C
	В водо-ацетоновом элюате с угля	В аммонийном элюате с угля (ФК)		
10,0	75,8 ±0,4	24,2 ±1,2	5030/100	1,8 ±0,1
20,0	80,0 ±2,4	20,0 ±1,0	19558/100	3,5 ±0,2
30,0	65,7 ±2,0	34,3 ±1,0	27352/100	3,3 ± 0,2
40,0	57,0 ±1,7	43,0 ±1,3	35150/100	3,2 ±0,3
Среднее значение				3,0 ±0,2

Трансформация растительных остатков в почвах подзоны южной тайги (в Подмоскowie) также характеризуется активной мобилизацией компонентов ВОВ в почвенный раствор. В полевом эксперименте отмечен масштабный эффект: при увеличении трансформируемой массы опада в сорбционных лизиметрах из него больше мобилизуется фульватных продуктов, переходящих при десорбции из угля в аммонийный элюат (табл. 2). Общий масштаб мобилизации $C_{\text{орг}}$ ВОВ в среднем составил 3% или 3 г/100 г субстрата, а на всю массу лесной подстилки (2,5 кг/м²) – 75 г/м² за 8 мес. опыта (без учёта периода вегетации растений – корневых выделений, смывов с вегетативных органов). Затем были экспериментально установлены коэффициенты мобилизации $k_{\text{моб}}$ ВОВ: в осенне-ранневесенний период в почвах южной тайги $k_{\text{моб}}$ составил 0,12 – 0,18 (или 12-18 % по абсолютной величине), а в почвах средней тайги – 0,07 – 0,21. В период вегетации $k_{\text{моб}}$ был заметно

¹⁷ Радиоактивность органогенного субстрата, распад/мин. Почва – дерново-среднеподзолистая легкосуглинистая на бескарбонатной морене. В работе участвовал снс Е.И. Шестаков.

меньше, на наш взгляд, вследствие более активной биодegradации молекул ВОВ микроорганизмами. При этом из «свежих» растительных остатков хвой ели в почвенный раствор продуцировалось 110 и 130 г/м² органического углерода ВОВ соответственно в почвах южной и средней тайге. А из гумифицированных растительных остатков примерно в 4 раза меньше, но в составе ВОВ здесь заметно преобладали фульвосоединения. Наличие почвенной биоты (в том числе и различных групп микроорганизмов) является мощным биогеохимическим барьером на пути полной биодegradации ВОВ и утраты структурной организации веществ, возникших при фотосинтезе. Многообразие и огромное количество молекул ВОВ, флуктуации их по сезонам года в почвенном пространстве тайги способствует самоорганизации *новых соединений фульватного типа* (диссипативных структур), устойчивых к биодegradации и к дальней геохимической миграции как в свободном виде, так и в форме устойчивых водорастворимых комплексных соединений с ионами металлов (Fe, AL, Mn, Si, Ca и другими) [24, 25].

Изучив в таежных экосистемах основные статьи баланса ВОВ, подберем и кратко охарактеризуем математические модели, позволяющие найти зависимость мобилизуемых масс ВОВ из трансформирующихся растительных остатков (на поверхности лесной подзолистой почвы) от времени при различных условиях функционирования таёжной экосистемы («с хищниками» и без них).

Модель 1 Мальтуса отражает естественный рост популяции (в нашем случае мобилизацию масс ВОВ без воздействия микроорганизмов на их биодegradацию) без конкуренции. Создание модели проведём по вышеуказанной схеме: имеется реальная среднетаёжная (лесная) экосистема, на поверхности почвы которой наблюдается трансформация лесной подстилки (и опада) и мобилизация в раствор ВОВ с кислотными свойствами.

Постановка задачи: найти закономерности мобилизации и изменения масс ВОВ в лесной подстилке экосистемы средней тайги во времени.

Основные допущения. 1. Существуют только процессы мобилизации и естественной убыли ВОВ, скорости которых пропорциональны массе лесной подстилки в данный момент времени. 2. Не учитываем дополнительные источники ВОВ (корневые выделения, смывы с вегетативных органов растений и другие) и различные физико-химические превращения компонентов ВОВ в почве – сорбцию, водную и биогенную миграцию и др. 3. Нет конкуренции между молекулами ВОВ в почвенном растворе (бесконечно большое количество молекул ВОВ и они имеют почти одинаковые свойства). 4. Нет «хищников» - микроорганизмов, интенсивно утилизирующих молекулы ВОВ до углекислого газа, воды и минеральных солей.

Предлагаемая модель. Введем величины: $M(t)$ диагностированная масса $S_{\text{орг}}$ ВОВ (г) в момент времени t ; R – скорость мобилизации массы ВОВ в раствор (г/год.); $k_{\text{моб}}$ – коэффициент мобилизации ВОВ, зависящий от типа наземного растительного опада, экологических условий его трансформации (температуры, влажности, гранулометрического состава почвы, наличия карбонатов кальция, оглеения...), местоположения в профиле почвы и дру-

гих факторов. Величины $k_{\text{моб}}$ определяли экспериментально на стационарных площадках с помощью метода сорбционных лизиметров [5]; G – запас лесной подстилки ($\text{кг}/\text{м}^2$); S – скорость естественной убыли ВОВ ($\text{г}/\text{м}^2 \text{ год}^{-1}$); $-k_{\text{мин}}$ – коэффициент естественной убыли (минерализации) молекул ВОВ (со знаком минус), указывающий на убыль массы ВОВ; данный коэффициент, как и $k_{\text{моб}}$, определяли экспериментально на стационарных площадках с помощью метода радиоактивных индикаторов и сорбционных лизиметров (предварительно растения ячменя выращивались в герметичных лабораторных камерах и тотально метились радиоактивным изотопом ^{14}C : такие лабораторные опыты проводили на кафедре радиологии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева); dM/dt – скорость изменения массы ВОВ, ε – коэффициент приращения массы ВОВ. Тогда $R = k_{\text{моб}}M$, $S = k_{\text{мин}}M$. Наблюдается также миграция ВОВ (водная в профиле почвы и биогенная – поглощение биотой); эта величина небольшая и ею можно пока пренебречь.

Составим дифференциальное уравнение баланса ВОВ. Изменение ВОВ в единицу времени определяется количеством образовавшейся и утилизированной их массой:

$$dM/dt = (k_{\text{моб}} - k_{\text{мин}})M, \text{ или } dM/dt = \varepsilon M, \quad k_{\text{моб}} > 0; k_{\text{мин}} < 0 \quad (83)$$

Начальное условие: при $t = 0$ масса ВОВ $M(0) = M_0$.

Решим уравнение (1): найдём решение $M = M(t)$, для которого $M(0) = M_0$. Поскольку $M(t) > 0$, разделив обе части уравнения (83) на $M(t)$, получим: $d(\ln M(t))/dt = k$.

Отсюда следует:
$$\ln M(t) = k + C_1 \quad (84),$$

где C_1 – произвольная постоянная. Обозначим ее так: $C_1 = \ln C$ и $C > 0$.

Применив правила дифференцирования и таблицу производных для простых функций, из уравнения (84) найдем единственное решение:

$$M(t) = C \cdot \exp^{kt} \quad (85)$$

Из выражения (85) выделим ту функцию, которая описывает процесс биохимической мобилизации ВОВ в раствор из лесной подстилки *при отсутствии конкуренции*. Для этого воспользуемся условием $M(0) = M_0$. Откуда $M_0 = C$.

Окончательно получим:
$$M(t) = M_0 \cdot \exp^{kt} \quad (86)$$

Это простая экспонента с положительным коэффициентом мобилизации $k_{\text{моб}}$.

Анализ решения: а) при $\varepsilon < 0$ ($-k_{\text{мин}} > k_{\text{моб}}$) мобилизованная масса ВОВ со временем уменьшится до нуля; б) при $\varepsilon > 0$ масса ВОВ неограниченно увеличивается со временем. В случае «б» модель адекватна лишь до определённых значений времени. При больших массах ВОВ, содержащих разнообразные классы органических и иных веществ, возможны физико-химические взаимодействия между органическими веществами и ионами металлов в поч-

венном растворе, и уменьшение массы ВОВ; в) $\varepsilon = 0$ (при $k_{\text{моб}} = -k_{\text{мин}}$), то есть скорости процессов мобилизации и минерализации ВОВ равны. В этом случае масса ВОВ останется на начальном уровне M_0 . Таким образом, *при отсутствии конкуренции* изменение новообразованных масс ВОВ контролируется коэффициентами мобилизации $k_{\text{моб}}$ и минерализации (биodeградации) $-k_{\text{мин}}$ в лесной подстилке и подчиняется *показательному закону* (на графике – это восходящая экспонента, берущая начало из точки M_0 по ординате). Кривая может достичь максимума в весенне-осенний периоды функционирования таежной биоты (что подтверждается лизиметрическими опытами). При доминировании $-k_{\text{мин}}$ кривая приближается к оси абсцисс в летний сезон при явном дефиците влаги в почве. Указанные кривые на графике являются элементами волны – колебательного процесса. Экспоненциальное приращение масс ВОВ – это удвоение, повторное удвоение и снова удвоение мобилизованной в раствор массы мобильных органических веществ из биополимеров опада. Экспоненциально растущие массы ВОВ в период вегетации часто озадачивают исследователей, поскольку за короткий интервал времени они достигают огромных величин: каждый акт приращения ВОВ зависит не от исходного, а последующего значения масс ВОВ в данный момент. Чем больше последующая масса ВОВ и число микроорганизмов («производителей» органических кислот и иных веществ – спиртов, углеводов, альдегидов из растительного опада, подстилок, корневых выделений), тем больше новых микроорганизмов и молекул ВОВ образуется в единицу времени. Исходное влияние микроорганизмов будет усилено самой таёжной экосистемой (с точки зрения динамики - это положительная обратная связь). Другой особенностью показательной функции роста массы ВОВ в лесных подстилках является *внезапность, с которой экспоненциально растущая величина мобилизации ВОВ из лесной подстилки достигает известного предела (или не выходит за него вследствие самоотравления избыточными продуктами жизнедеятельности микрофлоры или эффекта конкуренции)*. Наконец, отметим, что без длительных мониторинговых наблюдений трудно выявить периоды экспоненциальных подъёмов и спада (минерализации ВОВ): вначале долгое время кажется, что мобилизуемые в раствор из опада растений массы ВОВ незначительные, а сами ВОВ не играют сколь-нибудь существенную генетическую роль в почвообразовании и трансформации продуктов антропогенеза в подзолистых почвах. Но затем приращение массы ВОВ в таёжной экосистеме становится всё быстрее и быстрее, пока за последние одно-два удвоения масса ВОВ не достигнет возможных предельных (и даже критических для биоты) величин. Этот момент наиболее сложно уловить в лизиметрических опытах, если не учесть особенности функционирования самой таёжной экосистемы. Только с помощью сорбции ВОВ на чистых сорбентах в лизиметрах данный уникальный факт мобилизации ВОВ удаётся уловить с известными допущениями. После «ураганного» увеличения новообразованных масс ВОВ в лесной подстилке начинается их уменьшение, достигающее в какой-то момент времени уже лавинообразного спада (поскольку в эксперименте установлено, что в

экспоненциальной функции второй множитель имеет вид \exp^{-kt}). С экологической точки зрения подобные эффекты, на наш взгляд, отражают отклик экосистемы на известные воздействия (внутренние и внешние): как мутуалистические, так и аллелопатические, а также поиск элементов питания. Здесь еще много неясного. В заключение отметим, что данная модель интересна в качестве начального этапа изучения и моделирования процессов трансформации растительных остатков в таёжной экосистеме.

Модель 2 Ферхюльста учитывает конкуренцию в экосистеме. В моделях, оценивающих экологическую ситуацию, реально существует межвидовая конкуренция за элементы питания, место обитания, свет, воду, то есть добавляется дополнительный источник гибели биоты. Одним из механизмов реализации конкуренции в экосистемах является аллелопатия – выделение биотой жидких ВОВ и газообразных веществ с эко токсикологическими свойствами: алкалоидов, фитонцидов, микотоксинов. В результате чего однородный растительный покров участка (парцелла, фация) со временем трансформируется (наблюдаются сукцессии видов растений и микрофлоры) в неоднородное по составу растений урочище, а масштаб водной миграции ВОВ в новых растительных сообществах (с неодинаковыми запасами и составом лесных подстилок) заметно изменяется не только по сезонам года, но и в пространстве.

В модели 1 снимем допущение 3. Считая, что скорость «гибели» за счёт конкуренции между молекулами ВОВ пропорциональна вероятности встречи двух частиц (не все молекулы ВОВ взаимодействуют друг с другом: им нужно преодолеть энергетический барьер), можно записать $S = -\beta M \cdot M - k_{\text{мин}}M$, где β - коэффициент пропорциональности.

Составим дифференциальное уравнение баланса ВОВ:

$$dM/dt = k_{\text{моб}}M - k_{\text{мин}}M - \beta M^2 \quad \text{или} \quad dM/dt = \varepsilon M - \beta M^2 \quad (87)$$

Это нелинейное дифференциальное уравнение.

Решим его: сделаем замену переменных: $U = (\varepsilon M - \beta M^2)$. Тогда с учетом, что при $t = 0$ $M = M_0$, получим:

$$\ln (M/M_0) - \ln ((\varepsilon - \beta M) / (\varepsilon - \beta M_0)) = \varepsilon t. \quad \text{Отсюда найдем } M_{(t)}:$$

$$M_{(t)} = M_0 \varepsilon / (\varepsilon - \beta M_0) \exp^{-\varepsilon t} + \beta M_0 \quad (88)$$

На графике кривая со временем выходит на стационарный уровень из точки M_0 на ординате, причем, $M_{\text{ст}} = \varepsilon/\beta$. В данном случае закон развития экологической ситуации с ВОВ является более сложным, чем в модели 1.

Модель 3 Вольтерра «хищник – жертва». Среди допущений модели 1 снимем допущение 4. Пусть в лесной подстилке таёжной экосистемы находятся молекулы ВОВ (жертвы) и микроорганизмы (хищники), питающиеся только жертвами. Причём ВОВ постоянно мобилизуются в почвенный раствор из достаточного запаса опада и лесной подстилки (между молекулами ВОВ отсутствует взаимодействие).

Введём величины: M - число жертв (масса ВОВ) в момент времени t ;

y – число хищников (масса микроорганизмов) в момент времени t .

Составим уравнение баланса между новообразованными и исчезающими массами ВОВ вследствие их биodeградации:

Жертвы (молекулы ВОВ): $dM/dt = k_{\text{моб}}M - (-k_{\text{мин}}M - \alpha My)$ (89),

где:

$k_{\text{моб}}$ – коэффициент мобилизации ВОВ из лесной подстилки в раствор; $k_{\text{моб}}$ ВОВ из «свежих» лесных растительных остатков варьируют в пределах 0,08-0,17, а из гумифицированных - 0,03-0,05 или 3-5%;

$-k_{\text{мин}}$ – коэффициент убыли (минерализации) молекул ВОВ;

$k_{\text{моб}}M$ – скорость накопления в лесной подстилке массы ВОВ есть производная от функции $M(t)$. Напомним, что *геометрический смысл производной* – тангенс угла наклона, а физический – скорость изучаемого процесса;

$-k_{\text{мин}}M$ – скорость убыли массы ВОВ в лесной подстилке;

αMy – скорость биodeградации массы ВОВ при их контакте с микроорганизмами и их ферментными системами.

Хищники (микроорганизмы): $dy/dt = \delta My - \beta y$ (90),

где:

δMy – скорость размножения микроорганизмов в лесной подстилке;

βy – скорость естественной гибели микроорганизмов в лесной подстилке.

Или
$$\begin{aligned} dM/dt &= \varepsilon M - \alpha My \\ dy/dt &= \delta My - \beta y \end{aligned} \quad (91)$$

Это сложная система нелинейных дифференциальных уравнений. Сначала найдем стационарное решение при $M = \text{const}$, $y = \text{const}$. Следовательно - $dM/dt = 0$, $dy/dt = 0$. Система дифференциальных уравнений при этом сводится к алгебраическим:

$$\begin{aligned} M_{\text{ст}}(\varepsilon - \alpha y_{\text{ст}}) &= 0 \\ y_{\text{ст}}(\delta M_{\text{ст}} - \beta) &= 0 \end{aligned}$$

Рассмотрим решения:

$$M_{\text{ст}} = \beta/\delta; \quad y_{\text{ст}} = \varepsilon/\alpha \quad (92)$$

Упростим систему уравнений (9), предполагая, что произошли малые отклонения численности микроорганизмов (хищников) $V(t)$ и молекул ВОВ (жертв) $U(t)$ относительно стационарных значений:

$$M = M_{\text{ст}} + U(t), \quad U < M_{\text{ст}}, \quad U < y_{\text{ст}} \quad (93)$$

$$y = y_{\text{ст}} + V(t), \quad V < y_{\text{ст}}, \quad V < M_{\text{ст}} \quad (94)$$

Тогда:

$$dU/dt = M_{\text{ст}}(\varepsilon - \alpha y_{\text{ст}}) + U(\varepsilon - \alpha y_{\text{ст}}) - \alpha M_{\text{ст}}V - \alpha UV,$$

$$dV/dt = y_{\text{ст}}(\delta M_{\text{ст}} - \beta) + V(\delta M_{\text{ст}} - \beta) + \delta U y_{\text{ст}} + \delta UV \text{ или}$$

$$\begin{aligned} dU/dt &= M_{\text{CT}}^2(-\alpha V/M_{\text{CT}} - \alpha U/M_{\text{CT}} \cdot V/M_{\text{CT}}), \\ dV/dt &= y_{\text{CT}}^2(\delta U/y_{\text{CT}} + \delta U/y_{\text{CT}} \cdot V/y_{\text{CT}}) \end{aligned} \quad (95)$$

Учитывая уравнения (10, 13) и пренебрегая членами второго порядка малости $U/M_{\text{CT}} \cdot V/M_{\text{CT}}$ и $U/M_{\text{CT}} \cdot V/M_{\text{CT}}$, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} dU/dt &= -\alpha M_{\text{CT}} V \\ dV/dt &= \delta U y_{\text{CT}}, \end{aligned} \quad (96),$$

которую можно свести к дифференциальным уравнениям второго порядка относительно переменных U и V :

$$\begin{aligned} d^2U/dt^2 + \varepsilon\beta U &= 0, \\ d^2V/dt^2 + \varepsilon\beta V &= 0 \end{aligned} \quad (97)$$

Это характерные уравнения для описания гармонических колебательных процессов.

Решения уравнений:

$$\begin{aligned} U &= U_{\text{max}} \sin \sqrt{\varepsilon\beta} t, \\ V &= V_{\text{max}} \sin(\sqrt{\varepsilon\beta} t + \varphi_0) \end{aligned} \quad (98)$$

Можно рассчитать и отношения амплитуд отклонений масс микроорганизмов и молекул ВОВ:

$$V_{\text{max}}/U_{\text{max}} = \delta/\alpha\sqrt{\varepsilon/\beta} \quad (99)$$

В результате флуктуаций массы ВОВ и микроорганизмов (при малых отклонениях от стационарных значений) в лесной подстилке таёжной экосистемы равны:

$$\begin{aligned} M(t) &= M_{\text{CT}} + U_{\text{max}} \sin \sqrt{\varepsilon\beta} t, \\ y(t) &= y_{\text{CT}} + V_{\text{max}} \sin(\sqrt{\varepsilon\beta} t + \varphi_0) \end{aligned} \quad (100)$$

Таким образом, масса ВОВ (M) и численность микроорганизмов (y) в лесной подстилке испытывают гармонические колебания относительно стационарных значений с одинаковой частотой $\omega = \sqrt{\varepsilon\beta}$, но смещённые по фазе φ_0 . В модели 3 закономерности функционирования таёжной экосистемы оказывается более сложными: вместо простых экспонент – положительной и отрицательной, как в предыдущих моделях, получается их сумма (то есть периодическое колебание – подъём и спад кривой на графике).

Модель 3 позволяет в первом приближении прогнозировать динамику ВОВ в лесной подстилке подзолистой почвы таёжной экосистемы. В природных экосистемах, где подсистемы взаимосвязаны потоками веществ и энергии, возникает *саморегуляция процессов*, которая ограничивает непрерывное разрастание масс и флуктуаций ВОВ, а также микроорганизмов. Например, избыток продуктов жизнедеятельности микроорганизмов может привести к их гибели, что находит отражение в термине «почвоутомление». Саморегуляция при известных почвенно-экологических условиях приводит к развитию устойчивых закономерностей в эволюции таёжной экосистемы –

появление многообразия компонентов ВОВ и реализации их экологических функций [21-25].

Рассмотрим это положение на следующем примере. Если подзолистую почву представить условно как замкнутую систему, то закон возрастания *энтропии* (функции состояния объекта) можно охарактеризовать следующим образом: процессы самопроизвольно развиваются в направлении *увеличения информации*. Последний параметр связан с *разнообразием*, поэтому процессы в таёжной экосистеме направлены в сторону появления *наибольшего разнообразия веществ* – прежде всего различных по составу мобильных молекул ВОВ (и иных соединений, например, продуктов их глубокой биodeградации, неполного окисления углеводов и др.). Чем больший для экосистемы получается выигрыш в разнообразии веществ (например, низкомолекулярных ВОВ с разными свойствами и функциями), тем более вероятным и выгодным для таёжной биоты является процесс их адаптации - *биогенного кислотообразования*. Длительное преобладание одной группы веществ в почвенных растворах, например органических кислот, может свидетельствовать о деградации экосистемы.

При моделировании экологических процессов в экосистемах нужно учитывать ещё одно обстоятельство. Оно связано с *«пределами роста»* и *устойчивым развитием*, которые в известной мере были сформулированы [3, 10, 11, 14, 16, 20] при рассмотрении пределов потребления в моделях развития человеческого общества и биосферы Земли. Хорошо известно, что любая природная экосистема состоит из высокоорганизованной биоты, которая развивается детерминировано (*это первая подсистема*) и почвы – условно менее организованной - второй подсистемы.

Предел роста, например, растительной массы в экосистеме связан не только с наличием доступных форм элементов питания, энергии Солнца, доступной влаги и комфортной температуры, но и с поддержанием *энтропии* на высоком уровне в первой подсистеме (биоте). А это происходит при возвращении поглощённых веществ растениями в почву и *разрушении строгого порядка у биоты (растительного опада)*, что и получается при умирании живых организмов в первой подсистеме и разложении опада. Поэтому можно утверждать: рост урожайности выше определенных пределов невозможен.

На заключительном этапе моделирования нами проведена оценка вышеуказанных моделей в реальной экологической ситуации подзоны средней тайги. Отмечено, что при ярко выраженном дефиците поступающего органического субстрата (опада растений и корней), например в пахотные подзолистые почвы, наблюдается преимущественно минерализация гумусовых веществ, сорбционно закрепленных на почвенной матрице.

В этой связи в почвах агроландшафтов обязательно следует проводить травосеяние, внедрять почвозащитные посевы многолетних трав, возделывать сидеральные культуры и не оставлять большие площади почв без растительного покрова (под чистые пары).

Выводы

1. Современный этап трансформации растительных остатков на поверхности лесных подзолистых почв характеризуется активной и масштабной мобилизацией в раствор ВОВ с ярко выраженными кислотными, аллелопатическими и комплексообразующими свойствами. Компоненты ВОВ содержат в своём составе как ингибиторы (полифенолы, алкалоиды...), так и стимуляторы роста и развития растений. С помощью ВОВ таёжная биота эффективно адаптируется к суровым условиям существования: дефициту тепла и элементов питания, избытку влаги.
2. Нативные компоненты ВОВ являются универсальным индикатором состояния таёжных экосистем. ВОВ выступают как уникальная движущая сила, обуславливающая физико-химическую трансформацию и водную миграцию продуктов почвообразования и антропогенеза в почвах и ландшафтах. Биота с помощью ВОВ способствует устойчивой подпитке подзолистых лесных почв веществами (и ионами водорода) и энергией. Без биоты почва деградирует и утрачивает свои экологические функции.
3. Математическое моделирование позволило выявить экспоненциальную зависимость процессов мобилизации и иммобилизации ВОВ при трансформации растительных остатков на поверхности подзолистых почв. Аддитивно экспоненты на графике образуют волну, период и частота которой требует дальнейших уточнений.

Дополнительная литература к разделу 5.5

1. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование. М.: Мир. 1976.
2. Гаузе Г.Ф., Витт А.А. О периодических колебаниях численности популяций: математическая теория релаксационного взаимодействия между хищниками и жертвами и ее применение к популяции двух простейших // Изв. АН СССР. отд. матем. и естеств. наук. 1934. т. 10. С. 89.
3. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Едиториал УРСС. 2003.
4. Добровольский Г.В., Карпачевский Л.О., Криксунов Е.А. Геосферы и педосфера. М.: ГЕОС. 2010. – 190 с.
5. Кауричев И.С., Яшин И.М., Черников В.А. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях. М.: МСХА. 1996. – 143 с.
6. Колмогоров А.Н. Качественное изучение математических моделей динамики популяций // Проблемы кибернетики. 1972. Вып. 25. С. 29.
7. Клыков В.Е. Математическое моделирование и экспериментальное исследование процессов миграции водорастворимых веществ в почвах.

- Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора технических наук. М.: Гидромелиоративный ин-т. 1989. - 44 с.
8. Лизоркин П.И. Курс дифференциальных и интегральных уравнений с дополнительными главами анализа. М.: Наука. 1981.
 9. Ляпунов А.А. Биогеоценозы и их математическое моделирование // Природа. 1971. № 10. - С. 7.
 10. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного (введение). Пер. с англ. д-ра физ.-мат. наук Пастушенко В.Ф. М.: Едиториал УРСС. 2003. 344с.
 11. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса (новый диалог человека с природой). М.: Едиториал УРСС. 2000. – 312 с.
 12. Райс Э. Факторы, влияющие на количество ингибиторов, продуцируемых растениями. В кн. Аллелопатия. М.: Мир. 1978. - С. 326- 342.
 13. Рачинский В.В. Общая постановка задачи динамики сорбции и методы её решения // В кн. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука. 1964. - С. 26 – 45.
 14. Свирижев Ю.М., Логофет Д.О. Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука. 1978.
 15. Смит Дж. М. Модели в экологии. М.: Мир. 1976.
 16. Уатт К. Экология и управление природными ресурсами. Количественный подход. М.: Мир. 1971.
 17. Форрестер Дж. Мировая динамика. М.: Наука. 1978.
 18. Хатчинсон Д. Лимнология. Географические, физические и химические характеристики озер. М.: Прогресс. 1969.
 19. Федоров В.Д., Гильманов Т.Г. Экология. Учебник. М.: МГУ. 1980.
 20. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем – искусство и наука. М.: Мир. 1978.
 21. Яшин И.М., Кауричев И.С., Черников В.А. Экологические аспекты гумусообразования. Известия ТСХА. – 1996. Вып.2. – С. 110 – 129.
 22. Яшин И.М., Шишов Л.Л., Раскатов В.А. Почвенно-экологические исследования в ландшафтах. М.: МСХА. 2000. – 560 с.
 23. Яшин И.М., Карпачевский Л.О. Экогеохимия ландшафтов. Учебно-практическое пособие. М.: МСХА. 2010. - 224 с.
 24. Яшин И.М. Исследование взаимосвязи процессов глее- и подзолообразования с экологическими функциями почв тайги // Материалы Международной конференции, посвящённой 165-летию со дня рождения В.В. Докучаева. С-Петербург. 2011. – С. 571-574.
 25. Яшин И.М., Кашанский А.Д., Петухова А.А., Когут Л.П. Ландшафтно-геохимическая диагностика почв Европейского Севера России. М.: РГАУ-МСХА. 2012. – 158 с.
 26. Яшин И.М., Васенев И.И., Рикардо Валентини, Черников В.А. Методические указания по диагностике органического углерода, азота, нефтепродуктов и состава гумусовых веществ почв. М.: РГАУ-МСХА. 2012. – 131с.
 27. Lotka A. J. Theory analytique des association's biologiques. P., 1934.
 28. Clements F.E., Shelford V.E. Bioecology. N.Y., 1939.

Глава 6. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ КОМПОНЕНТОВ БИОСФЕРЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

6.1. Общие сведения

Компоненты биосферы (атмосфера, биота, почвенный покров, почвообразующие и подстилающие породы, а также поверхностные, грунтовые и артезианские воды) испытывают крайне негативную и все более усиливающуюся антропогенную нагрузку (Ю.А. Израэль, 1979;).

Указанная проблема носит глобальный характер, а экотоксиканты не только постепенно внедряются в химические соединения почв, растений, донные осадки и коры выветривания, но и вызывают изменения структурной организации веществ, свойств гумуса, хлорофилла ..., в той или иной мере уже влияя и на биоту — биологически взаимосвязанные генные программы их жизнедеятельности. Так постепенно или скачкообразно (вблизи крупных городов, промышленных объектов, свалок...) изменяются состояние и устойчивость компонентов ландшафтов. Металлы — экотоксиканты, как известно дифференцированные в три группы по степени токсичности, обычно выполняют функции «двойников», например, в белковых макромолекулах ферментов (Co на Cd...), затормаживая самые различные биохимические реакции, включая процессы самовоспроизведения клеточных структур, ритм химических часов, дыхания... А это весьма негативно сказывается на одной из таких важнейших функций биосферы как самоорганизация веществ в конкретной ландшафтной обстановке (И.М. Яшин и соавт., 2000).

В свою очередь, экологическая безопасность ландшафтов земного шара неразрывно связана с экологической культурой индустриализации, быстрым ростом народонаселения (особенно в крупных промышленных центрах), обозначившимся дефицитом продовольствия и утилизацией огромного количества отходов различного антропогенного генезиса и продуктов техногенных катастроф. Наиболее эффективно эти задачи решаются в развитых странах путём разработки и внедрения безотходных производств, в частности в водоподготовке при глубокой очистке природных вод для нужд населения. Более полная реализация данного вопроса предопределяет оценку экологической ситуации в бассейне реки, как местного базиса эрозии и аккумулятивного геохимического ландшафта.

Рассмотрим кратко данное положение на примере бассейна р. Северной Двины.

6.2. Критерии оценки экологической ситуации в бассейне реки Северной Двины

Основные критерии оценки химического состава и свойств речных, озёрных и иных поверхностных природных вод подробно охарактеризованы в специальных дисциплинах «Гидрология» и «Гидрохимия». На современ-

ном этапе накапливается всё больше новой информации об источниках загрязнения сухопутных ландшафтов, обуславливающих в свою очередь гидрохимические особенности природных вод. Например, в устьевой зоне р. Сев. Двины на долю естественных факторов загрязнения речных вод ТМ приходится 25-37%, а остальные связаны с антропогенными воздействиями. Среди первых важную роль играют почвообразующие, подстилающие и коренные породы (А.И. Малов (1998)). Интенсивность мобилизации ТМ в раствор определяется целым рядом внешних и внутренних факторов миграции, среди которых важная роль принадлежит мобильным гумусовым веществам и компонентам ВОВ с кислотными свойствами. На глубинах 150-250 м мобилизация в раствор ТМ, Ba^{2+} и Sr^{2+} в основном связана с гальмиролизом — действием слабоминерализованных солевых растворов на минералы кор выветривания.

Приоритетными задачами при оценке экологической ситуации в бассейне реки являются:

- 1) диагностика уровня загрязнения,
- 2) характеристика антропогенных нагрузок,
- 3) выявление и изучение источников загрязнения,
- 4) совершенствование существующих методов химического анализа,
- 5) экологический прогноз миграции экотоксикантов в ландшафтах,
- 6) применение эффективных способов очистки вод от загрязнителей,
- 7) определение размеров экономического ущерба от загрязнения вод.

Для каждого водосбора и бассейна реки существуют свои экологические особенности самоочищения. При водопотреблении часть водных ресурсов безвозвратно изымается из природного круговорота воды, причем данный объем не должен превышать 10-20%. Специфика химического загрязнения природных вод Европейского Севера (например, в долине р. Сев. Двины на участке от г. Котласа до г. Архангельска) неразрывно связана с функционированием лесозаготовительной, лесоперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, активным водопотреблением и молевым лесосплавом. В последнем случае из древесины хвойных пород в речные воды дополнительно мобилизуются заметные массы ВОВ, в частности, органические (в том числе и ароматические) кислоты и полифенолы — химические восстановители, отнимающие из воды свободный O_2 .

Требования, предъявляемые к качеству поверхностных природных вод, должны учитывать интересы всех водопользователей. В настоящее время разработаны и утверждены только санитарно-гигиенические и рыбохозяйственные нормативы загрязнения. Экологических нормативов пока нет, а при их разработке следует учесть почвенно-геохимическую и геологическую информацию.

В связи с заметным разнообразием состава и свойств сточных вод, сбрасываемых в поверхностные воды, возникает необходимость в выделении небольшого числа репрезентативных показателей для оценки качества вод.

В перечень обязательных параметров включаются следующие гидрохимические показатели: бихроматная окисляемость; БПК; растворенный кислород; поверхностно-активные вещества (ПАВ); ионы аммония; нефтепродукты; общая минерализация воды. Для оценки загрязненности реки, водосбор, который имеет большую залесенность и заболоченность, следует особо подходить к использованию таких показателей, как перманганатная окисляемость воды химически поглощенный O_2 (ХПК) и фенолы. Это объясняется высоким содержанием в речной воде ВОВ нативного генезиса, вследствие их вымывания из подзолов, вегетативных органов растений, лесной подстилки и торфов. Необходимо использовать значения так называемых приведенных концентраций $S_{прив}$, характеризующих превышение загрязнителей над естественным фоном $S_{ф}$ (т.е. $S_{прив} = S_i - S_{ф}$).

Загрязнение поверхностных вод, в частности бассейна Северной Двины во многом обусловлено сбросом сточных вод предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности. Основным ингредиентом состава сточных вод сульфатного производства целлюлозы является лигносульфонаты. Это трудно окисляемые соединения и после биологической очистки их концентрация изменяется незначительно.

Как известно, технологический процесс получения сульфатной целлюлозы сопровождается образованием H_2S и метилсернистых соединений, которые придают сточным водам устойчиво неприятный и специфический запах. В значительных количествах в сточных водах ЦБК содержатся также скипидар, жирные и смоляные кислоты (таловое масло) и их соли (сульфатное мыло). Присутствие этих веществ в речной воде нарушает естественные процессы развития микрофлоры, снижает содержание растворенного кислорода, тормозит процессы нитрификации. для оценки степени загрязнения речного бассейна сточными водами указанного выше производства в качестве репрезентативных показателей рекомендуется водорастворимый сульфатный лигнин, скипидар, смоляные и жирные кислоты и метилсернистые соединения (Экология..., 1998).

В качестве репрезентативных показателей состава бытовых сточных вод рекомендуется выделять: взвешенные вещества, сухой остаток, БПК, ХПК, перманганатную окисляемость и минеральный азот. Следует иметь в виду, что при оценке данного вида загрязнения поверхностных вод решающее значение приобретает не столько выделение самих специфических компонентов, сколько количественная оценка их соотношений. Например, рассчитанные соотношения $БПК_5/O_{KMnO_4}$, $ВПК_5/ХПК$, $O_{KMnO_4}/ХПК$ для неочищенных сточных вод соответственно равны 3,3; 0,45 и 0,14. Используются такие соотношения для характеристики изменения качества воды в результате загрязнения бытовыми сточными водами или для оценки эффективности работы вводимых очистных сооружений и других мер по охране вод от загрязнения (К.Г. Боголицын и др., 1996, 1998).

Применяемый до настоящего времени способ оценки качества воды основан на сопоставлении результатов определения в отдельных точках объекта химического состава, физических и бактериологических характери-

стик поверхностных вод с соответствующими нормативными показателями ее качества (предельно допустимыми концентрациями — ПДК).

Основное требование к качеству воды может быть представлено в виде условия:

$$S_i \leq \text{ПДК}_i \quad (101),$$

где S_i — концентрация лимитируемого вещества; ПДК_i — предельно допустимая концентрация того же вещества.

В списках утвержденных ПДК все химические вещества, оказывающие вредное действие на здоровье человека, санитарное состояние и рыбную продуктивность водных объектов, подразделяются на группы по так называемому лимитирующему признаку вредности (ЛПВ). При генетическом нормировании качества воды выделяются три группы загрязняющих веществ: санитарно-токсикологического, общесанитарного, органолептического действия. При рыбохозяйственном нормировании дополнительно выделяются еще две группы веществ: токсикологического и рыбохозяйственного действия. В соответствии с этим С.Н. Черкинский (1977) ввел в практику гигиенического нормирования качества воды принцип учета аддитивного действия загрязнителей, основанный на том, что все вещества, относящиеся к одинаковым по ЛПВ группам, оказывают суммарное воздействие. Например, суммарное воздействие десяти веществ одного ЛПВ, каждое из которых имеет предельно допустимую для него концентрацию, будет таким же, как если бы любое из этих веществ, присутствуя в единственном числе, имело бы концентрацию, равную десяти ПДК.

В существующих нормативах указано, что при поступлении в водные объекты нескольких веществ с одинаковым ЛПВ сумма отношений концентрации каждого из этих веществ (S_1, S_2, \dots, S_n) к соответствующим ПДК ($\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \dots, \text{ПДК}_n$) не должна превышать единицы, т.е.

$$\sum_{i=1}^n \frac{S_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1 \quad (102)$$

Отсюда *норматив содержания* конкретного загрязнителя i в случае, если в воде присутствует n веществ), аналогичного i -му веществу лимитирующего показателя вредности, будет иметь вид:

$$S_i = \text{ПДК}_i \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{S_{n-1}}{\text{ПДК}_{n-1}} \right) \quad (103)$$

Следует подчеркнуть, что при оценке качества воды необходимо учитывать все содержащиеся в сточных водах лимитируемые по токсичности вещества. По мнению И.Д. Родзиллера (1984) ПДК надо оставить роль исходного критерия, сопоставлять же качество воды следует с некоторой нормативной концентрацией $S_{\text{норм}}$, устанавливаемой в каждом случае в зависимости от конкретных ландшафтных условий.

Концентрация загрязнителя зависит от гидрологического режима реки: $g; g = S_i (Q_i/Q_p)$, где: Q_i — расход воды в речном створе на момент отбора пробы воды; Q_p — расчетный расход речной воды.

В.В. Мороков (1987) предложил рассчитывать коэффициент загрязнения речной воды по выражению:

$$k_{\text{загр}} = Q_i/Q_p \left[\sum_{i=1}^n \frac{S_i}{\text{ПДК}_i} \right]_{\text{max}} \quad (104), \quad \text{максимальная сумма отношений (из 5)}$$

где $\sum S_i / \sum \text{ПДК}_i$ –

групп ЛПВ) концентраций загрязнителей.

Общая нагрузка (модуль нагрузки – И.Я.) может быть выражена средней концентрацией S_n изучаемого загрязнителя по известной в гидрологии формуле:

$$S_n = \frac{Q_{cm} \cdot S_{cm} + S_c(Q_c - Q_{cm})}{Q_c} \quad (105), \quad \text{где } Q_c \text{ и } Q_{cm} - \text{соответственно расход воды}$$

и концентрация загрязнителя в речном потоке выше сброса сточных вод; Q_{cm} и S_{cm} – расход сточных вод и концентрация того же загрязнителя.

Предприняты попытки введения интегральных показателей оценки загрязнённости природных вод. Так, А.С. Штайн (1984) предложил обобщенный индекс J , который учитывает 27 показателей:

$$J = J_{oc} \cdot \sigma(J_{пр}) \cdot \varepsilon \quad (106),$$

где: J_{oc} – общесанитарный индекс, $\sigma(J_{пр})$ – функция от индекса примесей, ε – функция, выражающая недоучёт в воде тех или иных загрязнителей.

Индекс примесей $J_{пр}$ определяется по 3 частным индексам: индексу металлов J_m (включая 11 металлов), индексу токсичных веществ J_t (для 6 групп веществ) и J_3 – индексу загрязнителей, к которым относятся нефтепродукты, фенолы, СПАВ).

Оценка современной экологической ситуации в бассейне реки Сев. Двины, в частности, должна включать определение степени и характера загрязнения донных отложений, особенно в устьевой зоне реки, впадающей в морской бассейн. Здесь транспортируемые речным водным потоком ВОВ, продукты эрозионного смыва и почвообразования, вещества-загрязнители вступают в физико-химический контакт с солевыми растворами – морской водой. Наблюдается активное образование и коагуляция коллоидных систем Si, Fe, Mn, Al..., являющихся сорбентами с очень развитой удельной поверхностью раздела фаз. Поэтому донные осадки дельты р. Сев. Двины (как и нижние слои аллювиальных почв островной поймы реки) обогащены в той или иной мере экотоксикантами.

Участок устьевой дельты р. Сев. Двины является седиментационной ловушкой для веществ-мигрантов. Эффективность «работы» такого маргинального фильтра весьма впечатляющая: концентрация взвесей до и после данного гидрогеохимического барьера изменяется с 340-510 мг/г до 0,8-2,9 мг/л (и меньше). В морской бассейн удаётся проникнуть только низкомоле-

кулярным и устойчивым органоминеральным соединениям Fe, Al..., а также ВОВ - их ионам и молекулам — истинно растворимым формам. С эколого-геохимической точки зрения важно понять механизм естественного *самоочищения вод реки на устьевом взморье во время морских приливов и «морян»*. По мнению А.П. Лисицина (2002) на гидрогеохимическом двустороннем и комплексном барьере в устье р. Сев. Двины возникает не только сезонная «иловая пробка», где задерживается более 90% взвесей, но и «биологическая пробка», располагающаяся на внешней стороне барьера от «иловой». Именно на гидробиогенном барьере миграции растворимые формы ГС и элементы питания превращаются во взвесь — органическое вещество фитопланктона. Последний играет очень важную роль, поскольку через него растворимые формы мигрантов переводятся в донные илистые осадки — флоккулы. Фитопланктон является бионасосом 1-го рода и пищевой основой для зоопланктона, который выполняет масштабную биофильтрацию веществ. Так, рачки-фильтраторы размером 1-3 мм — по мнению автора — весь объем воды в эстуариях рек Оби и Енисея отфильтровывают за 1,5 суток. Это бионасос 2-го рода. Примечательно, что фильтраторы планктона не только отделяют тонкодисперсные взвеси из воды, но и преобразуют, концентрируя их в крупные новообразования — пеллеты. Коллоидные системы Fe, Si, Al... - это своеобразные микрослоистые органоминеральные соединения. Пеллетный поток (биогенное осаждение тонкодисперсных минеральных взвесей и ГС) имеет большую пищевую ценность, являясь питательными гранулами для рыб и зоопланктона осенью и зимой. Фильтраторы бентоса образуют особые трофические (пищевые) цепи в эстуариях рек, впадающих в морской бассейн. Именно здесь зафиксированы с помощью методов седиментационных ловушек и планктонных сеток максимальные величины их биомассы. С учетом геологического масштаба времени подобные зоны седиментации в устьях рек (привнос и захоронение) органических веществ (растворимые и взвешенные формы) с учетом массы веществ самого эстуария: фитопланктона, зоопланктона, бентоса и макрофитов — представляют несомненный интерес для обоснования более полной модели формирования залежей нефти, газа, угля. В устьях северных рек и на морском арктическом шельфе мощность коры выветривания составляет первые километры, а на территории континентов — несколько десятков км. Поэтому пеллеты при прогибании осадочного бассейна (в частности, под тяжестью ледниковых полей) быстро попадают в благоприятные термобарические условия зон нефти, — и газообразования.

В этих зонах наблюдаются главные по масштабам современные (для четвертичного периода) процессы геохимической седиментации и трансформации глобального цикла органического углерода. Одновременно на рассматриваемом комплексном барьере происходит накопление ТМ (при развитии сульфидного барьера), а также Sr, Ba..., радионуклидов. Однако эти химические элементы «разбавляются» огромным количеством тонкодисперсного терригенного осадочного вещества.

Подтверждением указанных выше положений является открытие в 90-х годах 20-го века на шельфе Белого и Баренцева морей крупного месторождения нефти с запасом порядка 100 млрд. т. (Экология Северной Двины, 1998). После доказательства, что это территория России, здесь начнется добыча нефти.

6.3. Технологии глубокой очистки природной воды (очистка питьевой воды для населения)

Среди методов очистки природных, сточных и оборотных вод самое широкое распространение получили методы *сорбционной и мембранной очистки*, а также деструктивные методы: термоокисление, химическое (хлорирование, озонирование...) и электрохимическое окисление, коагуляция, флокуляция.

Сорбционные технологии основаны на применении высокоэффективных сорбентов с обратимым характером сорбции. Обычно используют тонкодисперсные и пористые сорбенты: активированный уголь (ОУ, БАУ...), пермутиты. При сорбционной очистке природных вод наиболее часто используют активированный уголь, который позволяет удалить из речных вод Европейского Севера более 90% фенолов, 95% полифенолов и Fe-фульватных комплексных соединений, обуславливающих бурый цвет воды. *Сорбция*, таким образом, является одним из наиболее эффективных способов глубокой очистки воды.

Используются мембранные (ионообменные и иные) технологические процессы, основанные на градиенте концентрации (диализ и электродиализ), гидростатического движения веществ (обратный осмос, ультра-, и микрофильтрация) по обе стороны ионообменной мембраны из специального материала (целлюлоза...). Сами мембраны, используемые в водоочистке, представляют собой плоские или цилиндрические перегородки из полимеров. Существует несколько типов мембранных установок: баромембранные, основанные на эффекте обратного осмоса (размер пор менее 6 нм, давление 1-25 МПа); ультрафильтрационные (размер пор 3-100 нм и давление 0,1-2,0 МПа) и микрофильтрационные (размер пор мембран 0,1-1,0 мкм и давление 0,01-0,1 МПа).

Баромембранная очистка широко применяется при опреснении засоленных (солончатых) вод, содержащих низкомолекулярные ВОВ, в том числе и ПАВ, а также красители.

Микрофильтрация служит для удаления взвесей и коллоидных частиц.

Ультрафильтрация весьма эффективна при очистке воды от синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) и природных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с молекулярными массами от 500 до $3 \cdot 10^5$ дальтон.

При инженерном оформлении мембранных установок варьируют физико-химическими (гидрофильно-гидрофобные свойства, заряд поверхности...) и структурными параметрами (распределение пор по мембранам и их

размер, конфигурация) активного (рабочего) слоя установки и выбором соответствующего материала мембран. Например, **хлор** при малых концентрациях ($< 0,5$ мг/л) в течение нескольких часов разрушает полиалимидные мембраны. Несколько медленнее деградируют ацетатцеллюлозные мембраны. Фенолы и хлорорганические вещества вызывают необратимое изменение свойств полупроницаемых мембран. Наиболее эффективными являются диско-трубчатые мембранные и реверсно-осмосные установки. Рассмотренные методы не универсальны, требуют многостадийной подготовки и последующей доочистки вод на основе существующих Госстандартов.

Термоокисление — это обезвреживание токсичных веществ в составе воды с помощью O_2 воздуха при повышенной температуре (парофазное и жидкофазное).

Химическое окисление экотоксикантов в сточной воде проводят хлором и хлорсодержащими соединениями, H_2O_2 , озоном, кислородом и перманганатами. Отметим, что метод хлорирования природной и сточной воды имеет следующие недостатки: недостаточная глубина химического окисления ВОВ (в основном до органических кислот) и образование часто более токсичных, чем исходные вещества новых соединений — хлораминов, хлорфенолов.

Молекулярный O_2 легко окисляет растворенные в воде фенолы до хинонов и оксихинонов, карбоновых и иных кислот. Этот метод эффективен при окислении H_2S и его солей; при обезвреживании продуктов сульфатной целлюлозы, меркаптана...

H_2O_2 (пероксид водорода) совместно с катализатором (Fe^{2+} или Fe^{3+}) позволяет при $pH = 3-5$ окислить до CO_2 **30-65%** органических веществ сточных вод.

Для окисления разнообразных органических веществ сточных вод используются такие сильные окислители как бихроматы, перманганаты... Последний реагент в сточной воде образует хлопьевидный осадок, являющийся эффективным сорбентом. Скорость окисления органических веществ (ОВ) возрастает в щелочном интервале pH . $KMnO_4$ — отличный бактерицид, но его высокая стоимость ограничивает широкое применение при водоподготовке.

Наиболее перспективным окислителем ОВ является озон; обычно его норма расхода колеблется (в зависимости от типа сточных вод) от 0,5 до 6 г/м³ воды. Для достижения наибольшего эффекта при очистке сточных вод следует включать стадии механической, сорбционной, фильтрационной и окислительной очистки. В Архангельском государственном техническом университете в 1995 году проведены интересные изыскания и разработаны эффективные приёмы очистки природных высоко цветных вод для получения питьевой воды, соответствующей требованиям ГОСТа. Модульная установка включает следующие блоки: 1) фильтр 1-й степени очистки (из воды удаляются взвеси),

2) блок первичного **озонирования** воды в сорбционной колонке (доза O_3 — 1-4 мг/л, время контакта 1-2 мин),

**Сравнительная характеристика воды до и после
водоподготовки на опытно-промышленной установке**

Показатели	Вода питьевая по ГОСТ 2874-82	Вода из р. Северная Двина	Вода из водопровода г. Архангельска	Вода после водоподготовки
Аналитические:				
1. Цветность, градусы	20	231,4	46,0	13,3
2. Мутность, мг/л	1,5	8,3	2,21	0,64
3. Бихроматная окисляемость, мг/О ₂ /л	Не более 7	48,0 (норма для водоема не более 15)	19,0	4,9
4. Жесткость, мг-экв/л	Не более 7	3,4	3,4	0,02
5. Соединения лигносульфатного характера, мг/л	—	5,1 (норма для речной воды 2,8)	1,8	0,8
6. Алюминий , мг/л	Не более 0,5	0,0002	0,40	0,07
7. Железо , мг/л	Не более 0,3	3,15	0,75	0,29
8. Хлориды, мг/л	Не более 350	12	0,07	0,03
9. Сульфаты, мг/л	Не более 500	48,0	7,2	6,8
10. Азот (нитратный), мг/л	ПДК-0,01	0,00867	0,0015	0
11. Хлорорганические соединения (адсорбируемый - органически связанный хлор — АОХ), мкг Cl/л	300-500	—	300	49,0
Микробиологические:				
1. Общее количество микроорганизмов (бактерий) ОКМ (ОКБ), единиц в литре	—	2,4-4,5 млн	110	96
2. Индекс клостридий (показатель отсутствия кислорода; размножаются в бескислородной среде)	Не должно быть	537-25.000	10	0
3. Индекс бактерий группы кишечной палочки (БГКП)	3 и менее	1100	4	Менее 3
4. Индекс кишечной палочки (E-coli)	3 и менее	2.500-34.000	Менее 3	Менее 3

3) блок электрокоагуляции, предназначенный для устранения мутности и снижения цветности воды, привкуса и запаха,

4) фильтр с плавающей загрузкой для удаления скоагулированных химических веществ; преимущество в отсутствии стационарного дренажа в толще зернистого материала,

5) блок вторичного озонирования обеспечивает более полное обеззараживание воды и повышает эффективность сорбционной очистки (доза O_3 — 2-10 мг/л, время контакта до 10 мин.),

6) блок-отстойник — это резерв очищенной воды,

7) фильтр тонкой очистки воды — угольно-целлюлозный сорбент используется для удаления из воды тех ОВ, которые не были окислены O_3 ,

8) блок ультрафиолетового облучателя, используемого для полного обеззараживания воды в случае её бактериального загрязнения в баке-отстойнике перед непосредственной подачей воды потребителю. В таблице 10 приведены сведения по очистке воды из р. Сев. Двины по указанному выше методу (К.Г. Боголицын, 1998).

Исследования показали высокую эффективность разработанной методологии.

Глава 7. ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ КУРСОВОЙ РАБОТЫ И СДАЧИ ЭКЗАМЕНА ПО МЭИ

7.1. Условия задач по курсу «Методы экологических исследований»

Задача № 1

Определить градиент барьера миграции G соединений кадмия в таежной агроэкосистеме (в частности, в почве), если известно, что масштаб миграции m_1 ионов кадмия «на входе» гор. A_1 составляет $5,0 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, а m_2 на «выходе» из гор. A_1 — $2,6 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$. При этом мощность 1 горизонта A_1 достигает 22 см.

Задача № 2

Определить коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ ионов свинца из доломитизированного известняка, внесенного в гор. A_1 дерново-подзолистой почвы южно-таежной экосистемы, если известно, что в твердой фазе мелиоранта содержится 0,004% PbO и PbCO_3 , а ВОВ с концентрацией углерода 107 мг/л и $\text{pH} = 3,85$ мобилизуют за 1 месяц 0,02 мг ионов Pb^{2+} в растворимое состояние.

Задача № 3

Рассчитать массу ионов свинца, мобилизуемую в раствор из доломитизированного известняка, если известно, что $k_{\text{моб}}$ равен 0,032 за 1 год, а в мелиоранте содержится 37,5 мг/кг PbCO_3 .

Задача № 4

Исходя из величин Кларка и масштаба миграции, определить, какой химический элемент мигрирует интенсивнее в таёжном ландшафте: железо или кремний? В частности, в профиле подзолистой почвы. Известно, что масштаб миграции Fe^{3+} $m_1 = 326 \text{ мг/м}^2$, а кремния $m_2 = 3108 \text{ мг/м}^2$; Кларки железа и кремния в почве соответственно составляют 2,7% и 54%. Сухой остаток в природной воде — 0,22 г/л.

Задача № 5

В уравнении эмпирического материального баланса гумуса ($O_{\text{п}} \cdot k_{\text{г}} = B \cdot k_{\text{мин}}$), допустим, величина $O_{\text{п}}$ (масса ежегодного опада растений) в агроэкосистеме существенно (в десятки раз) уменьшилась вследствие сжигания стерни и отчуждения послеуборочных остатков. Прокомментируйте, как будут изменяться величины B (запасы гумуса) и коэффициент гумификации $k_{\text{г}}$, если $k_{\text{г}}$ намного меньше $k_{\text{мин}}$?

Задача № 6

Прокомментируйте эмпирическое уравнение материального баланса гумуса: $O_{\text{п}} \cdot k_{\text{г}} = B \cdot k_{\text{мин}}$ при техногенном разрушении гор. A_1 и химической деградации гумуса почвы в зоне тайги.

Задача № 7

1. Рассчитать коэффициент накопления $k_{\text{н}}$ ионов кальция озимой пшеницей в вегетативном опыте, если известно, что в почве содержится 1,2% CaO, масса растений — 120 г, а масса золы — 2%. При этом в золе содержится 10% кальция от суммы других химических элементов в форме оксидов.

2. Сделать вывод, к какой группе химических элементов относится Ca?

Задача № 8

Определить период круговорота $T_{\text{к}}$ ионов кобальта в вегетационном опыте с культурой овса, если известно, что скорость круговорота кобальта составляет 0,025 г/час, а показатель круговорота — 0,5 г/сут.

Задача № 9

Рассчитать показатель круговорота $\Pi_{\text{к}}$ углерода в вегетационном опыте ($t = 75$ сут.) с оз. пшеницей, если известно, что скорость $V_{\text{к}}$ круговорота $S_{\text{орг}}$ и $S_{\text{норг}}$ составляет 0,025 г/ч, а коэффициент накопления $k_{\text{н}}$ — 13. Биомасса урожая — 50,0 г/сосуд.

Задача № 10

Определить коэффициент накопления $k_{\text{н}}$ кобальта и обосновать его физический смысл в вегетационном опыте с оз. пшеницей, если известно, что период круговорота $T_{\text{к}}$ составляет 40 ч, а показатель круговорота $\Pi_{\text{к}}$ — 0,33 г/ч.

Задача № 11

Рассчитать величину ёмкости круговорота A массы кобальта, прошедшего через лесной фитоценоз (подрост) за полгода, если известно, что показатель круговорота $\Pi_{\text{к}} = 0,5$ г/ч, биомасса на 1 м² равна 20 кг, Кларк кобальта $n_{\text{х}} 1,8 \cdot 10^{-3}\%$, время — 0,5 года. Объясните, почему искомая величина A оказалась больше биомассы растений?

Задача № 12

В стационарном полевом опыте, проводившемся в подзолистой почве подзоны средней тайги, установлено, что за два года наблюдений из зоны внесения метки (радиоактивного изотопа ¹⁴C) вертикальная нисходящая миграция ВОВ составила 39-41 см, а путь воды за это же время — 91 см. Определить относительную (среднюю) скорость миграции $S_{\text{орг}}$ в составе ВОВ (при отсутствии латеральных потоков в элювиальном геохимическом ландшафте).

Задача № 13

Рассчитать коэффициент накопления k_n ионов свинца в растениях гороха, выращиваемого в вегетационном опыте, если известно, что общая масса растений составляет 120 г, содержание золы 3%, а доля свинца в золе составляет 1% от общего содержания химических элементов. Кларк Pb в почве — $3,0 \cdot 10^{-3}\%$.

Задача № 14

Зная коэффициент обновления $k_{обн}$ гумуса компонентами ВОВ в дерново-карбонатной почве подзоны средней тайги, равный 2% за 1 год, определить общее время пребывания $C_{орг}$ в молекулах гумусовых веществ, сорбционно закреплённых на матрице почвы.

Задача № 15

Определить коэффициент обновления $k_{обн}$ гумусовых веществ дерново-подзолистой почвы, если известно, что за период вегетации ($t = 3$ мес.) на 1 м^2 пашни в раствор мобилизуется 14,7 г $C_{орг}$ водорастворимых органических веществ (ВОВ), а запас гумуса на 1 м^2 составляет 1540 г.

Задача № 16

Определить время миграции $C_{орг}$ ВОВ от поверхности почвы до заданной глубины (23 см) на площади 1 м^2 , если известно, что запас мобильной группы гумусовых соединений (ФК) в слое дерново-подзолистой почвы массой 320 кг на площади 1 м^2 составляет 2,56 кг, а масштаб миграции ВОВ через эту же площадь за 1 год достигает 141 г/м^2 на «входе» в гор. A_1 и 15 г/м^2 на «выходе» из этого же горизонта.

Задача № 17

Найти массу фульвокислот в твердой фазе дерново-подзолистой почвы на основании изучения ее фракционно-группового состава гумуса по Тюрину-Пономаревой, в частности в гор. A_1 , если известно, что плотность твердой фазы равна $1,28 \text{ г/м}^3$, расчетная площадь поверхности почвы 1 м^2 , мощность горизонта A_1 25 см, содержание $C_{общ}$ — 1,0%; при этом массовая доля углерода фульвокислот в гумусе достигает 53% от $C_{общ}$ в почве.

Задача № 18

Рассчитать импульс миграции $C_{орг}$ ВОВ в гор. A_1 дерново-подзолистой почвы южно-таёжного ландшафта за 0,7 года (период — осень, зима и весна), если известен масштаб миграции ВОВ — $24 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$ и мощность гор. A_1 , равная 22 см.

Задача № 19

Исходя из величин $k_{моб}$ кларка Fe (4,5%), a_x — сухого остатка (0,25 г/л) определить $k_{миг}$ в таежном ландшафте, если $k_{моб} = 0,005$.

Задача № 20

Рассчитать коэффициент миграции $k_{\text{миг}}$ для кремния и цинка в таежном ландшафте, если известны следующие параметры:

а) для кремния:

$m_x = 1 \cdot 10^{-2}$ г/л (0,01 г/л), $a_x = 0,5$ г/л, $n_x = 29,5\%$,

1) концентрация в жидкой фазе ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$),

2) сухой остаток ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$),

3) Кларк, валовое содержание (%).

б) для цинка:

$m_x = 5 \cdot 10^{-5}$ г/л (0,0005 г/л),

$a_x = 0,3$ г/л,

$n_x = 8,3 \cdot 10^{-3}\%$

1), 2), 3) — то же.

Сделать вывод, во сколько раз один элемент мигрирует активнее другого в ландшафте.

Задача № 21

Организовав стационар, исследователи установили, что величина R_f комплексных $[\text{Cd-R}]^-$ соединений в дерново-подзолистой почве составила 0,45, а скорость внутрисочвенной вертикальной нисходящей миграции водного потока — 27 см/год. Определить линейную скорость миграции ионов кадмия в почве.

Задача № 22

Определить линейную скорость миграции ионов Co^{2+} в дерново-подзолистой почве южно-таежного ландшафта, если известно, что величина R_f для ионов Co равна 0,45, а скорость внутрисочвенной миграции водного потока (u) — 17 см/год.

Задача № 23

Рассчитать годовой масштаб вертикальной нисходящей миграции ионов Pb^{2+} на 1 м^2 , если известно что диагностированная масса ионов свинца в сорбционном лизиметре составляет 43,7 мг, а рабочая поверхность сорбционного лизиметра $S_{\text{раб}} = 66,4 \text{ см}^2$.

Задача № 24

Определить сравнительную интенсивность водной миграции ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} в ландшафте, если известно, что Кларки данных химических элементов в коре выветривания соответственно равны 1,6 и $6 \cdot 10^{-3}\%$, а концентрации ионов Ca^{2+} и Zn^{2+} составляют $7 \cdot 10^{-2}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ г/л, сухой остаток в поверхностных водах — 0,125 г/л.

Задача № 25

Рассчитать импульс абиогенной (водной) миграции $S_{\text{орг}}$ ВОВ в гор. Е (A_2) песчаного подзола (в подзоне средней тайги), если известно, что масштаб миграции ВОВ на «входе» гор. Е (A_2) составляет 83 г/м^2 , а на «выходе» — 77 г/м^2 . Мощность элювиального горизонта — 26 см, время наблюдения — 0,7 года.

Задача № 26

Рассчитать прирост массы углерода фульвокислот за 10 лет — при постоянной скорости процесса, если известно, что исходный запас углерода фульвокислот в гор. А₁ дерново-подзолистой почвы Подмосковья составляет 1,8 кг/м², а прирост массы ФК га 1 год достигает 1,5%.

Задача № 27

Какие **методы** могут быть использованы для выделения в естественных условиях основных типов ландшафтов (с географической и геохимической точки зрения)? Для каких геохимических ландшафтов (автономных, каскадных...) может быть использована расчетная формула оценки водной миграции того или иного химического элемента? Дать обоснование $k_{\text{миг}}$.

Задача № 28

Рассчитать показатель ионного стока $P_{\text{и}}$ ионов кальция р. Онеги, протекающей среди таежных и болотных ландшафтов, русло которой сложено коренными карбонатными породами, если известно, что ионный сток ($R_{\text{и}}$ равен 392 т/год, а площадь речного бассейна $S_{\text{бас}}$ составляет 41,3 кв. км.

Задача № 29

Определить коэффициент обновления гумуса почвы агроэкосистемы подзоны **южной тайги** ($k_{\text{обн}}$), если известно, что масса гумуса в слое почвы 0-20 см на **1 кв. м** составляет 1540 г, а масштаб мобилизации $C_{\text{орг}}$ ВОВ из растительных остатков 22,5 г/м²·год⁻¹.

Задача № 30

За 1 год обновляется порядка 4% $C_{\text{орг}}$ почвенного гумуса дерново-подзолистой почвы в подзоне южной тайги. За какой период времени произойдет полное обновление молекулярных структур гумусовых соединений почвы?

Задача № 31

Постройте ландшафтно-экологический профиль (его схему) по линии: «водораздел — террасы — пойма — русло реки», охарактеризуйте особенности структуры и функционирования элементарных геохимических ландшафтов. Речь идет о подзоне южной тайги.

Задача № 32

Рассчитать массу Pb^{2+} , прошедшего через лесной (южно-таежный биогеоценоз), т.е. найти параметр А — емкость круговорота — за 0,5 года, если известно, что биомасса (М) равна 200 кг/га, Кларк Pb в почве составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$, показатель круговорота ($\Pi_{\text{к}}$) равен 0,3 г/час, а площадь парцеллы 5 м².

Задача № 33

Рассчитать показатель круговорота Π_k меди в южно-таежной экосистеме, если известно, что Кларк меди в почве составляет 0,0016%, а хвое если аккумулировалось за 0,5 года 0,024 г ионов меди, период круговорота T_k составляет 50 час.

Задача № 34

Объяснить, почему молекулярные структуры гумусовых соединений черноземов (компоненты степных экосистем) обновляются с меньшей скоростью, чем в подзолистых и дерново-подзолистых почвах? Охарактеризуйте главную особенность **процесса гумусообразования** с эколого-биогеохимических позиций, присущую почвам тайги. Почему эта особенность нехарактерна для черноземов?

Задача № 35

Определить коэффициент минерализации гумуса $k_{\text{мин}}$ дерново-подзолистой почвы южно-таежного агроландшафта, если известно, что возраст гумуса равен 200 годам.

Задача № 36

Определить $k_{\text{мин}}$ гумуса чернозема, если известно, что возраст гумуса 2000 лет.

Задача № 37

Определить градиент сорбционного барьера по отношению к ионам Co^{2+} в дерново-подзолистой пахотной почве, если известно, что масштаб мобилизации ионов Co^{2+} в поверхностных слоях гор. $A_{\text{пах}}$ достиг 3,2 г/м²·год, а на глубине 21 см он оказался равным 0,8 г/м²·год.

Задача № 38

Определить интенсивность абиогенной (водной) миграции ионов стронция-90 в профиле подзолистой среднесуглинистой почвы, если известно, что средняя линейная скорость потока воды (носителя) равна 19 см/год, а линейная скорость миграции стронция составляет 0,9 см/год. Биогенной миграцией можно пренебречь.

Задача № 39

Зная коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ ионов Pb^{2+} из техногенных продуктов, попавших в нативную таежную экосистему с аэральными выпадками ($k_{\text{моб}} = 0,5\%$), а также Кларк Pb в почве ($m_{\text{ТВ}} = 6 \cdot 10^{-3}\%$), определить вероятную концентрацию ионов свинца в природном растворе, в котором присутствуют множество органических лигандов, коллоидов и микроорганизмов.

Задача № 40

Определить среднестатистическое время mrt пребывания $C_{орг}$ в фульвокислотах гор. EL (A_2) подзолистой почвы таежной экосистемы, если известно, что масштаб миграции BOB из гор. A_0^T составляет $50 \text{ г/м}^2 \text{ год}$, мощность слоя EL (A_2) — 25 см , масштаб миграции BOB на «выходе» из гор. EL (A_2) — $8 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$. При этом в элювиальном слое почвы на площади 1 кв. м , массой 320 кг содержится $2,56 \text{ кг } C_{орг}$ фульвокислот.

Задача № 41

Определить коэффициент миграции $k_{миг}$ ионов кальция в таежном ландшафте, если известно, что коэффициент мобилизации $k_{моб} \text{ Ca}^{2+}$ из твердой фазы дерново-подзолистой почвы равен $0,005$, а Кларк $n_x \text{ CaO}$ — $1,2\%$. Сухой остаток в природных водах — $0,12\%$.

Задача № 42

Рассчитать массу ионов Ca^{2+} , прошедших за $0,5$ года через лесной южно-таежный фитоценоз если известно, что показатель круговорота Π_k равен $0,03 \text{ г/час}$ на 1 растение ели (условно), биомасса фитоценоза — 20 кг/м^2 , Кларк Ca в почве в среднем — $0,2\%$. Корректно ли подобное условие задачи, исходя из полученного ответа?

Задача № 43

Рассчитать массу углерода фульвокислот в твердой фазе горизонтов A_1 и EL (A_2) дерново-подзолистой почвы южно-таежного биогеоценоза, если известно, что мощность данных горизонтов соответственно равна $0,08$ и $0,29$ метра, плотность твердой фазы — $1,31$ и $1,51 \text{ г/м}^3$, а общее содержание $C_{общ}$ в почве — $1,4\%$ и $0,68\%$. Причем массовая доля ФК в составе гумуса составляет соответственно 73 и 88% .

Задача № 44

Определить коэффициент обновления $k_{обн}$ углерода фульвокислот почвенного гумуса для гор. A_1 и EL (A_2) дерново-подзолистой почвы, если известно, что величина градиента барьера миграции G — без учета минерализации ФК — составляет соответственно для гор $A_1 = 210 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}$ и EL (A_2) = $52,4 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}$, а массы $C_{орг}$ ФК в почве соответственно равны для A_1 — $1,07 \text{ кг}$ и $0,63 \text{ кг}$ для A_2 .

Задача № 45

Рассчитать степень трансформации органических веществ растительных остатков ячменной соломы, запаханной в гор. $A_{пах}$ дерново-подзолистой почвы, если известно, что за 1 год стационарного опыта трансформировалось $6,0 \text{ г}$ исходной массы опада, а осталось в конце опыта — в сорбционном лизиметре — $4,0 \text{ г}$.

Задача № 46

Рассчитать убыль массы молекулярного кислорода атмосферы Земли за 10 лет, если известно, что общее содержание O_2 в атмосфере ~ 123.000 млрд. т по данным (1972 г.), ежегодно человечество расходует порядка 14 млрд. т O_2 , причем потребление кислорода в среднем возрастает на 10% ежегодно.

Задача № 47

Рассчитать **прирост массы лесной подстилки** в смешанном лесу юго-запада Подмосковья за ($n = 10$ лет), если известно, что исходный запас подстилки на момент наблюдения A_0 равен $4,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2}$, а ежегодный прирост p массы подстилки составляет 7%.

Задача № 48

Определить среднее время $t_{\text{ср}}$ трансформации органических веществ соломы оз. ржи, запаханную в гор. $A_{\text{пах}}$ дерново-подзолистой супесчаной почвы Подмосковья, если известно, что константа скорости трансформации $k_{\text{тр}}$ данного опада составляет $0,0037 \text{ сут}^{-1}$, а период полураспада (трансформации) $T_{1/2}$ органических веществ соломы 54 сут.

Задача № 49

Рассчитать полное время биodeградации негумифицированных растительных остатков (р.о.) клевера в гор. $A_{\text{пах}}$ дерново-подзолистой среднеподзолистой почвы Подмосковья, если известно, что трансформированная масса m_t р.о. клевера за период вегетации составляет $6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$, а остаточная масса $m_0 = 4,4 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$. Опыт продолжался с 1-го мая по 1-е сентября.

Задача № 50

Рассчитать прирост массы лесной подстилки таежного биогеоценоза (возраст 70-80 лет) за 10 лет, если известно, что запас подстилки на момент стационарных наблюдений составил $4,5 \text{ кг/м}^2$, а ежегодный прирост массы гор. A_0 составляет по опытным данным 7% в год.

Задача № 51

Определить полную динамическую емкость катионита (ммоль/г), используемого в сорбционных лизиметрах в H^+ -форме, если известно, что через хроматографическую колонку в лаборатории, содержащую 5,0 г сорбента, пропустили 250,0 мл 0,050 М водного раствора $ZnSO_4$. Элюат собирали порциями по 50,0 мл. В каждой порции определяли концентрацию ионов Zn^{2+} и получили следующий ряд концентраций для построения выходной кривой (моль/л) по порциям: 1 — 0,008; 2 — 0,029; 3 — 0,038; 4 — 0,050 и 5 — 0,050.

7.2. Тест-задания по курсу «Методы экологических исследований»

Задание № 1

1. В чём состоят основные различия экологических и биологических методов исследований?

а) объект изысканий, б) масштаб работ, в) уровень организации веществ, г) методология наблюдений, д) другие (указать).

2. С помощью каких методов изучают внутрипочвенную миграцию легкорастворимых солей в аридных ландшафтах земного шара? Варианты: а) метода хроматографии, б) полевого картографирования, в) метода сорбционных лизиметров, г) солевой почвенной съемки, д) другие (указать).

3. С помощью каких методов осуществляют агроэкологическую оценку почвенного покрова (земель)? Варианты: а) метода светлых и тёмных сосудов, б) метода экологических шкал, в) дистанционного зондирования, г) геоинформационных систем, д) другие (указать).

4. Какие показатели следует использовать при оценке ландшафтно-геохимического прогноза миграции тяжёлых металлов? Варианты:

а) коэффициент технофильности, б) коэффициент миграции, в) масштаб миграции, г) индекс радиационной сухости, д) предложить другие параметры.

5. Задача. Определите среднестатистическое время (mrt) пребывания $C_{орг}$ в фульвокислотах гор. A_2 подзолистой почвы южно-таёжной лесной экосистемы, если известно, что масштаб миграции $ВОВ$ в гор. A_0^T составляет $50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, мощность слоя A_2 — 25 см, масштаб миграции $ВОВ$ на выходе из гор. A_2 — $8 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$. При этом в слое почвы (гор. A_2) на площади 1 м^2 , массой 320 кг содержится 2,56 кг $C_{орг}$ фульвокислот.

Объясните, какими почвенными процессами лимитируется время пребывания молекул $ВОВ$ и $ФК$ в твёрдой фазе почв подзолистого типа?

Задание № 2

1. Для каких целей в агроэкологии используются геоинформационные системы? Варианты:

а) совершенствование системы севооборотов, б) улучшение приёмов обработки почвы и внесения удобрений, в) комплексная оценка почвенных ресурсов, г) экологическое прогнозирование, д) оценка биологической активности почв.

2. Какие методы используются при изучении биогенного круговорота веществ (БИК)? Варианты:

а) физико-химические, б) моделирование, в) лизиметрические, г) полевые стационарные исследования, д) другие (указать).

3. Существуют ли в природе географические и геохимические ландшафты? Если да, то в чём их отличие. Варианты:

а) в размерах, б) в структурной организации, в) своеобразии функционирования, г) в географическом положении, д) другой ответ мотивируйте доказательно.

4. В каком масштабе следует вести полевую съёмку (А) и на какой картоснове (Б), чтобы выделить фации и урочища в ландшафтах?

А: а) в М 1:10000, б) в М 1:200, в) в М 1:100000, г) в М 1:1000000;

Б: а) на плане землеустройства, б) на космических аэрофотоснимках, в) на топооснове, г) на фотопланах с горизонталями М 1:10000, д) другие.

5. Рассчитайте полное время биодеградации (Т) негумифицированных растительных остатков (р.о.) клевера в гор. А_{пах} дерново-подзолистой почвы Подмосковья, если известно, что трансформированная масса m_t опада клевера за время опыта равна 6 г/м^2 , а остаточная масса m_o — $4,4 \text{ г/м}^2$. Продолжительность опыта — 4 мес. Какими методами можно изучить продукты биодеградации р.о. клевера в полевых опытах?: а) стёкла обрастания, б) лизиметры В.Р. Вильямса, в) радиоактивные индикаторы, г) сорбционные лизиметры, д) другие.

Задание № 3

1. По каким критериям выделяется элементарный геохимический ландшафт? Варианты:

а) площадь водосбора, б) соотношение площадей пашни и леса, в) учёт форм и элементов рельефа в масштабе, г) структура почвенного покрова, д) соотношение площадей фаций и урочищ.

2. Для каких целей в **агроэкологии** картируются фации и урочища? Варианты:

а) составить легенду, б) написать отчёт, в) заработать деньги на полевых изыскательных работах; г) совершенствовать технологии обработки почвы; д) улучшить структуру севооборотов на экологической основе; е) совершенствовать технологии использования средств химизации, ж) для познания структуры ландшафтов, з) уточнить стоимость природных ресурсов регионов.

3. Какие классы аналитической точности опытов требуются при изучении компонентов агроландшафтов на рекогносцировочном уровне и при стационарных (режимных) исследованиях? Варианты: а) 1-й класс точности, б) 5-й класс, в) 3-й класс, г) 3, 4 и 5-е классы; другие...

4. Какие химические элементы образуют коллоидные системы (А) и как их отделить от истинно растворимых соединений природных вод тайги (Б)?

А: а) Са, б) Fe и Cd, в) Si и Mn, г) Al и Cr, д) Fe, Al, Si, Mn...

Б: а) вакуумная перегонка с водяным паром, б) экстракция оксихинолином, в) фильтрация через плотные бумажные фильтры, г) диализ и электродиализ, д) центрифугирование; е) другие...

5. Постройте ландшафтно-экологический профиль (нарисуйте схему) по линии «водораздел — терраса — русло реки» и охарактеризуйте особенности структуры и функционирования элементарных геохимических ланд-

шафтов в подзоне южной тайги (на примере Подмосковья) для оценки экологической ситуации, связанной с химическим загрязнением почв.

Задание № 4

1. Кто из учёных предложил следующие термины — «геохимический ландшафт», «экосистема», «биогеоценоз»? Варианты: а) Ковда, б) Одум, в) Докучаев, г) Тенсли, д) Сукачёв, е) Польшов, ж) Вильямс, з) Вернадский, и) Перельман.

2. Какие методы были использованы Раменским при разработке экологических шкал? Варианты:

а) моделирование, б) бесплощадные методы, в) дешифрирование аэрофотоснимков, г) морфометрия отдельных индивидуумов, д) миграция веществ в лизиметрах, е) комплексное картирование ландшафтов.

3. В чём состоит **сущность** определения следующих химических элементов с помощью физико-химических методов анализа? Варианты:

а) флуориметрия (Zn, В), б) фотометрия (В, J, Мо), в) экстракционно-флуориметрический метод (Al, Ga, In).

4. Водорастворимые органические вещества (ВОВ) выполняют ряд важных экологических функций в ландшафтах тайги. Укажите методы, с помощью которых в полевых условиях изучают их мобилизацию, трансформацию и внутрипочвенную (водную) миграцию. Варианты:

а) биотестирование, б) оценка дыхания почвенной биоты, в) методы оценки влагоёмкости и пористости почв, г) лизиметры Эбермайера, д) сорбционные лизиметры, е) тензиометры.

5. Определите интенсивность (I_n) абиогенной (водной) миграции ионов радиоактивного стронция-90 в профиле подзолистой среднесуглинистой почвы, если известно, что средняя линейная скорость потока воды (носителя) равна 19 см/год, а линейная скорость миграции стронция составляет 0,9 см/год. Биогенной миграцией стронция-90 можно пренебречь. Объясните, какой основной механизм определяет миграцию ионов Sr^{90} :

а) диффузия, б) конвективный перенос, в) капиллярное перераспределение, г) пассивный захват ионов корнями растений, д) осмос.

Задание № 5

1. С помощью каких методов осуществляется лабораторное озоление растительных проб и продуктов растениеводства? Варианты:

а) мокрое озоление, б) сухое озоление, в) биодеструкция, г) в лизиметрах.

2. Какими методами в полевых опытах определяют коэффициент гумификации? Варианты:

а) метод Кьельдаля, б) метод Тюрина, в) метод отмывки корней, г) метод сорбционных лизиметров, д) метод «мешочков», е) другие.

3. Какими методами в почвах агроландшафтов наиболее корректно изучать миграцию химических элементов? Варианты:

а) с помощью лизиметров типа ГГИ-500, б) тензиометров, в) сорбционных лизиметров, г) компенсационных лизиметров, д) стоковых площадок.

4. Какие аналитические методы обеспечивают наиболее высокий класс точности (1-2%) работ? Варианты:

а) спектрографические, б) пламенно-фотометрические, в) объемные, г) атомно-абсорбционные, д) радиометрические.

5. Какие методы могут быть использованы для выделения в естественных условиях основных типов ландшафтов (с географической и геохимической точки зрения)? Для каких геохимических ландшафтов (автономных, каскадных) может быть использована расчётная формула оценки водной миграции того или иного химического элемента? Дать обоснование $k_{\text{миг}}$ по уравнению профессора А.И. Перельмана (1975). В каких единицах измерения используется $k_{\text{миг}}$?

Задание № 6

1. Что такое «биогенное кислотообразование»? Какие методы используются для оценки и обоснования экологической кислотности?

Варианты:

а) потенциметрическое титрование, б) кондуктометрия, в) сорбционные лизиметры, г) радиоактивные индикаторы, д) биотестирование?

2) Какие методы используются при глобальном (А) и локальном (Б) уровнях изучения ландшафтов:

А: а) метод эталонов, б) методы ландшафтного профилирования, в) методы дистанционного зондирования, г) метод экологических шкал.

Б: а) метод фитомеров, б) метод укосов, в) стационарный метод, г) метод ключей, д) метод картографирования.

3. Что такое «опустынивание ландшафтов»? Назовите основные факторы опустынивания (естественные):

а) умеренно-холодный климат, б) промывной режим почв, в) лесистость местности, г) аридизация суши, д) $KY \ll 1$, е) импัลверизация солей, ж) золотой перенос мелкозёма.

4. Перечислите основные радиальные геохимические барьеры в ландшафтах:

а) профилированная дорога, б) лесополоса, в) водохранилища, г) горизонты почв и почвообразующих пород, д) долина реки; е) другие...

5. Рассчитайте величину ёмкости круговорота (А) кобальта, прошедшего через лесной фитоценоз (подрост), если известно, что показатель круговорота $P_k = 0,5$ г/ч, биомасса на 1 м^2 равна 20 кг, кларк кобальта $1,8 \cdot 10^{-3}\%$, время опыта — 0,5 года. Объясните, почему искомая величина (А) оказалась больше биомассы растений?

Задание № 7

1. Какие «точки» наблюдений используются при полевом ландшафтном картографировании:

а) «опорные», б) специализированные, в) временные, г) основные, д) картировочные, е) почвенно-экологические?

2. Для определения фосфора в почвенном растворе предложен колориметрический метод. Органические формы фосфора в лаборатории нужно перевести в ортофосфаты. Вопрос: с каким реактивом (реактивами) реагируют минеральные соединения фосфора при их диагностике:

а) щавелевая кислота, б) трилон Б, в) молибдат аммония, г) аскорбиновая кислота, д) молибдат аммония плюс аскорбиновая кислота?

3. Как рассчитывается коэффициент трансформации растительных остатков:

а) по кинетическому уравнению (1-го, 2-го порядков), б) по уравнению Лэнгмюра, в) по уравнению Дарси, г) простым сложением коэффициентов $k_{\text{моб}}$, $k_{\text{мин}}$, и $k_{\text{гум}}$?

4. Приведите формулы расчёта средней и истинной скоростей трансформации растительных остатков в почве.

5. Определите градиент барьера миграции (G) соединений кадмия в таёжной агроэкосистеме (например, в гор. $A_{\text{пах}}$), если известно, что масштаб миграции (M) ионов Cd^{2+} «на входе» в гор. $A_{\text{пах}}$ составляет $5,0 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, а «на выходе» из гор. $A_{\text{пах}}$ $2,6 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$. Мощность барьера l достигает в среднем 22 см.

Задание № 8

1. Охарактеризуйте испарительный геохимический барьер, развитый в аридных зонах Земли. Перечислите, какие химические элементы на нём аккумулируются:

- а) Fe и Ca,
- б) Si, Al и P,
- в) K и Na,
- г) Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ,
- д) органические лиганды,
- е) I, F, Cl, Se, Sr;
- ж) другие...

2. Объясните, почему различные виды растительных остатков (хвоя ели, опад листьев берёзы, корни злаковых трав...) трансформируются в одинаковых почвенно-климатических условиях (например, в зоне тайги) в различными скоростями и различными конечными продуктами гумификации?

3. Объясните, методику расчёта коэффициента миграции ($k_{\text{миг}}$) в геохимическом ландшафте по А.И. Перельману (1975), а также параметры «масштаб миграции» мигранта по И.С. Кауричеву (1959), «поле миграции» по И.М. Яшину (1993).

4. Укажите точные координаты широты подзон южной (А) и средней (Б) тайги европейской территории России:

А: а) 34° с.ш., б) 49° с.ш., в) 37° ю.ш., г) 55° с.ш., д) 59° с.ш.

Б: а) 67° с.ш., б) 60° ю.ш., в) 37° с.ш., г) 59° с.ш.

5. Рассчитайте прирост массы (Пр) углерода фульвокислот за 10 лет — при постоянной скорости процесса, если известно, что исходный запас углерода фульвокислот в гор. А₁ дерново-подзолистой почвы Подмоскovie составляет 1,8 кг/м², а прирост массы ФК за 1 год достигает 1,5% и не изменяется во времени.

Задание № 9

1. Что предполагает экологический прогноз? Варианты:

а) выявление прямых негативных последствий, б) установление новых взаимосвязей между компонентами экосистем, в) взаимообусловленный ряд негативных (и часто непредсказуемых) последствий в ответ на техногенное воздействие, г) комплексную оценку ситуации на основе базисного, оценочного и блока управления.

2. Назовите причины, вызывающие химическую деградацию гумусовых веществ почв, например, подзоны южной тайги:

а) эрозия, б) солнечная радиация, в) удобрения, г) переуплотнение, д) низкие массы растительного опада, е) распашка целинных ландшафтов, ж) другие.

3. Необходимо изучить масштаб и формы миграции, допустим, ряда тяжёлых металлов (Hg, Cd, Zn, Fe) в элементарных геохимических ландшафтах тайги. Вопрос: какие типы лизиметров наиболее подходят для решения данной задачи? Варианты:

а) насыпные, б) воронки, в) испарители — ГГИ-500, г) вакуумные, д) сорбционные, е) тензиометры, ж) с постоянным УГВ.

4. Объясните схему разделения компонентов ВОВ по методу W.Forsyth (1947) с использованием следующего сорбента (А) и элюентов (Б):

А: а) ионитов, б) цеолита (К, Са, Na-функции), в) оксида алюминия, г) активированного угля, д) комплексообразующих сорбентов.

Б: а) высокооктанового бензина, б) этанола, в) ацетона, г) растворов кислот, д) растворов щелочей, е) воды.

5. Исходя из величины $k_{\text{моб}}$, кларка n_x Fe в почве (4,5%), a_x — сухого остатка в воде (0,25 г/100 г), определите $k_{\text{миг}}$ железа в таёжном заболоченном ландшафте. Известно, что $k_{\text{моб}} \text{ Fe} = 0,005$ (в долях). Охарактеризуйте $k_{\text{миг}}$ с геохимической и экологической точек зрения.

Задание № 10

1. Для оценки водной миграции химических элементов на разных уровнях структурной организации веществ в ландшафтах используются следующие параметры: масштаб миграции (по Кауричеву), «поле миграции» (по Яшину), коэффициент миграции (по Перельману). Объясните их сущность и правила расчёта.

2. Какие методы используются при дистанционном зондировании ландшафтов? Варианты:

а) тепловизоры и сканеры, б) стационарные наблюдения, в) методы хроматографии при высоком давлении, г) трассирующие радиометры и ра-

диолокаторы, д) вегетационные методы, е) методы оценки индекса радиационной активности.

3. В чём заключается принцип действия вакуумных лизиметров (нарисуйте схему):

а) свободное движение почвенной влаги, б) переход жидкости в пар, в) замерзание воды в порах, г) за счёт разряжения (градиента давления в керамическом наконечнике прибора и в почве), д) за счёт осмоса и диффузии.

4. Охарактеризуйте лизиметрическое устройство и нарисуйте его схему для лизиметрического павильона МГУ им. М.В. Ломоносова:

а) насыпной лизиметр, б) сорбционный лизиметр, в) лизиметр-воронка, г) пьезометр.

5. 1) Рассчитайте коэффициент миграции $k_{\text{миг}}$ для кремния и цинка в таёжном лесном ландшафте, если известны следующие параметры:

а) для кремния

$m_x = 1 \cdot 10^{-2}$ г/л (концентрация элемента в жидкой фазе);

$a_x = 0,5$ г/л (сухой остаток),

$n_x = 29,5\%$ (кларк элемента, или валовое содержание).

б) для цинка

$m_x = 5 \cdot 10^{-5}$ г/л,

$a_x = 0,3$ г/л,

$n_x = 8,3 \cdot 10^{-3} \%$.

2) Сделайте вывод, во сколько раз один химический элемент мигрирует активнее другого в ландшафте. Объясните формы их миграции в подзолистых и в подзолисто-глеевых почвах.

Задание № 11

1. Комплексная оценка экологического состояния ландшафтов (в частности, вблизи техногенных зон) включает ряд взаимосвязанных этапов (блоков работ) в реальных территориях. Назовите и кратко охарактеризуйте их особенности:

а) история изучаемой техногенной зоны, б) состояние оборудования на предприятии, в) система очистки стоков, г) источники загрязнения, д) запылённость атмосферы, е) транзитные среды (ландшафты), ж) депонирующие среды (донные отложения рек, озёр, водохранилищ...), ж) наличие почвенно-экологической лаборатории...

Другие ответы необходимо обосновать.

2. Как называется совокупность процессов, входящих в «большой» (геологический) и «малый» (биогенный) круговороты веществ? Варианты: а) денудационный цикл, б) гидрохимический цикл, в) биогеохимический цикл, г) цикл глобального осадкообразования в морях и океанах, е) эоловый перенос солей и мелкозёма.

3. Назовите основные принципы ландшафтно-геохимического прогноза.

Варианты: а) историко-эволюционный, б) ландшафтно-генетический, в) структурно-морфологический, г) динамический, д) статистический, е) географический.

4. Какой аналитический метод (из указанных) имеет наиболее высокий класс точности? Варианты: а) спектрографический, б) весовой, в) полярографический, г) атомно-абсорбционный.

5. Рассчитайте годовой масштаб вертикальной нисходящей миграции (М) ионов Pb^{2+} , если известно, что диагностированная масса ионов свинца (в сорбционном лизиметре) составляет 43,7 мг, рабочая поверхность сорбционного лизиметра — 66,4 см², мощность слоя почвы, под который установлены колонки составляет 18 см, а количество осадков в период вегетации выпало 92 мм.

Задание № 12

1. Что представляет собой туча саранчи с биогеохимической точки зрения? Варианты:

а) вид живых организмов, б) насекомые, приносящие вред ландшафтам, насекомые, которых необходимо уничтожить, в) химически активная (находящаяся в движении) форма живого вещества, г) временное скопление живого вещества, д) миграционная форма живого вещества (масса стаи ~ 44 млн. тонн, объем ~ 6000 км²).

2. В чём смысл выражения А. Сент-Дьерди: «...Человек не так уж сильно отличается от травы, которая растёт у него под ногами»? Варианты:

а) химическим составом, б) функционированием, в) ролью в ландшафтах, г) единством обмена веществ и энергии, д) взаимосвязанными процессами.

3. Какие тяжёлые металлы попадают в трофические цепи тайги из почвенного покрова и пород? Варианты:

а) Fe, Cr, Mn..., б) Cd и Zn, в) Co и Cu, г) Cu, Ni, Fe, д) Hg, Se, As, е) Hg, Zn, Sn, As, ж) Cd, Cu, Zn, Fe.

4. Найдите 5 основных групп веществ, входящих в состав экотоксикантов наземных экосистем: а) органические лиганды, б) NH_3 , CH_4 , CO_2 , фенол, в) ПАУ, г) радионуклиды, д) пыль и сажа, е) микроэлементы, ж) цементная пыль, з) SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , и) гумусовые вещества, к) залежи известняка.

5. Определить полную динамическую ёмкость (ПДОЁ) катионита КУ-2 (моль/г), используемого в сорбционных лизиметрах, если известно, что через хроматографическую колонку в лаборатории, содержащую 5,0 г сорбента, пропустили 250,0 мл 0,050 молей водного раствора $ZnSO_4$. Элюат собирали порциями по 50,0 мл. В каждой порции определяли концентрацию ионов Zn^{2+} и получили следующий ряд концентраций для построения выходной кривой (моль/л) по порциям: 1 — 0,008; 2 — 0,029; 3 — 0,038; 4 — 0,050 и 5 — 0,050. Какими методами определяют ионы Zn^{2+} в растворе?

Задание № 13

1. Кто автор метода хроматографии (А) и в чём его сущность (Б)? Варианты:

А: а) Кауричев, б) Вильямс, в) Фокин, г) Цвет, д) Прянишников;

Б: а) концентрация веществ, б) разделение сложной смеси веществ, в) сорбционно-десорбционное перераспределение веществ в массе сорбента, г) фракционирование сложной смеси веществ и образование хроматографических зон, д) очистка веществ от примесей.

2. Основные функции высших растений в ландшафтах (например, тайги) следующие: энергетическая, концентрационная, средообразующая, газовая, транспортная, окислительно-восстановительная, дифференцирующая и ряд других. Прокомментируйте их изменение после уничтожения лесов (пожар, лесозаготовки, отвод участков под с.-х. угодья...). Что же изменяется в ландшафтах с функциями растений?

3. Какие подходы в настоящее время используются для оценки загрязнения наземных ландшафтов? Ответ необходимо обосновать. Варианты:

а) исторический и экономический, б) технологический, в) биологический, г) санитарно-гигиенический, д) ландшафтный, е) педо-геохимический, ж) географический.

4. Назовите основные этапы составления экологической карты (имеется ввиду картирование загрязнённых ландшафтов):

а) сбор средств, б) утверждение сметы расходов, в) составление ландшафтной карты, г) организация лаборатории, д) наём специалистов в экспедицию, е) закупка картосновы, ж) дешифрирование аэрофотоснимков, з) проведение полевых работ, и) анализ образцов почв, растений, природных вод, к) составление макета карт, л) камералка.

5. Рассчитайте показатель круговорота (P_k) углерода в вегетационном опыте (75 сут.) с оз. пшеницей, если известно, что скорость круговорота $C_{орг}$ и $C_{норг}$ составляет 0,025 г/ч, а коэффициент накопления k_n — 13. Биомасса урожая — 50,0 г/сосуд.

Задание № 14

1. Какие методические подходы используются при реализации метода хроматографии? В чём их отличие? Варианты:

а) элюентный анализ, б) химический анализ, в) вытеснительный анализ, г) электрохимический анализ, д) фронтальный анализ, е) фотографирование, ж) детектирование сигнала; и) другие подходы...

2. Почему для всех типов почв, природных зон и ландшафтов используются (пока) одни и те же величины ПДК? Варианты:

а) несовершенство методологии, б) неудачно выбранный критерий, в) решением биогеохимической проблемы занимались «узкие» специалисты, г) удобство в оценке загрязнения, д) отсутствие средств для более полных, но дорогостоящих (комплексных) изысканий.

3. Назовите эколого-экономические различия терминов «земля» и «почвенный покров»:

а) стоимостные, б) природный ресурс, в) использование, г) рыночные (включая налог на необратимую деградацию), д) несовершенство методологии этих понятий, е) вместо термина «земля» необходимо использовать точный географический термин «ландшафт» (и его структурные единицы).

4. Кто из указанных ученых является видным исследователем в области почвоведения (А), а кто — в области экологии (Б)? Варианты:

А: а) Роде, б) Гольдшмитт, в) Кларк, г) Тенсли, д) Ричард, е) Тюрин, ж) Кауричев, з) Польшов;

Б: а) Кашкаров, б) Одум, в) Лотке-Вольтерра, г) Вильямс, д) Пономарева, е) Ковда, ж) Гумбольдт, з) Вавилов.

5. 1) Рассчитайте коэффициент накопления (k_n) ионов кальция озимой пшеницей в вегетативном опыте, если известно, что в почве содержится 1,2% СаО, масса растений — 120 г, а масса золы — 2%. При этом в золе содержится 10% кальция от суммы других химических элементов в форме оксидов. 2) Сделайте вывод, к какой группе химических элементов относится Са: педогенных, биофильных или к микроэлементам?

Задание № 15

1. Для каких целей используется метод картографии? Варианты:

а) познание ландшафтов, б) обучение студентов, в) средство представления результатов полевых изысканий в виде разномасштабных карт, г) разведка природных ресурсов и их оценка, д) наглядное средство представления ландшафтной ситуации, е) ориентирование на местности.

2. Какие кислоты могут выпадать на поверхность ландшафтов вследствие «кислотных дождей»:

а) органические кислоты — щавелевая, уксусная..., б) H_3PO_4 , в) H_2SO_4 , г) HCl , д) HNO_3 , е) HF и HBr , ж) всё зависит от типа промышленных предприятий и характера трансатлантических циклонов, ж) другие...

3. Объясните смысл понятия «геоинформационная база данных» применительно к проведению с.-х. оценки почвенных ресурсов:

а) сведения о запасах продуктов питания на базах, б) сведения о ландшафтах, в) сведения о средствах химизации и мелиорации, г) сведения о современном состоянии и географии (пространственном расположении) почвенного покрова, растительности, природных вод, д) сведения о компьютерах, на которых ведутся статистические расчёты; другие определения...

4. Объясните понятия «компьютерное моделирование экологических рисков».

5. Определите коэффициент накопления (k_n) (и обоснуйте его физический смысл) кобальта оз. пшеницей в вегетационном опыте, если известно, что период круговорота кобальта T_k составляет 40 ч, а показатель круговорота P_k — 0,33 г/ч.

Задание № 16

1. Что такое импульс, интенсивность и масштаб миграции химических элементов? Приведите формулы для расчёта этих параметров.

2. При соблюдении каких агроэкологических условий возможно установление динамического равновесия в системе «пахотная почва — растения», когда (А) — $k_{гум} \geq k_{мин}$; (В) — $k_{моб} \approx k_{мин} > k_{гум} < k_{моб}$? Варианты:

А: а) накопление гумуса, б) активная минерализация гумуса, в) обновление гумуса компонентами ВОВ;

В: а) часть массы ВОВ идёт на обновление педогенного гумуса, б) гумус не обновляется и не биодegradирует, в) гумус «старееет» из-за малой массы новообразованных ВОВ;

С: а) гумусовое состояние стабильно — масса гумуса накапливается быстрее, чем деградирует, б) гумус деградирует, в) гумус не деградирует и не накапливается.

3. Какие химические элементы в ландшафтах тайги являются наиболее активными мигрантами? Варианты:

а) Fe и Mn,

б) Br и I,

в) Ca, NO_3^- и Zn,

г) Si, Pb и Mn,

д) Cl^- , F^- и I^-

е) Ca, NO_3^- , Sr, Si, P,

ж) K, P, N, S,

з) углерод, Cl, I, Br, Ca,

и) все элементы слабоподвижны за исключением Fe, Ca и Si.

4. Назовите новые типы почв в новой классификации почв России (под ред. академика Л.Л. Шишова и Г.В. Добровольского): а) ферраллитные, б) чернозёмы тучные, в) абразёмы, г) аквазёмы,) феррсиаллитные, е) агрозёмы, ж) солонцы сподовые, з) стратозёмы, и) агроподзолы, к) другие...

Задание № 17

1. Объясните, почему различные группы живых организмов оказывают на минеральный субстрат более глубокое и более разнообразное действие в сравнении с абиотическими природными реагентами — водой, углекислотой и воздухом (при нормальных температуре и давлении)? Что такое гумус и почва с позиции экологии?

2. Какие виды хроматографического анализа Вам известны и в чём их сущность?

Варианты:

а) гель-фильтрация, б) колоночная механическая на песке, в) ионообменная, г) осадочная, д) распределительная, е) электродинамическая, ж) капиллярная, з) газовая, и) газо-жидкостная, к) аффинная, л) диффузная, м) тонкослойная, н) осмотическая. Отметьте неправильные варианты.

3. Какие методы используются при анализе природных вод на этапе их подготовки к анализу?

Варианты:

а) выпаривание в вакууме, б) вымораживание, в) фильтрация и ультрафильтрация, г) диализ, д) центрифугирование, е) осаждение взвесей, ж) дистилляция, з) флотация, и) коагуляция, к) экстракция.

Дайте краткое обоснование этим методам.

4. В каком масштабе при полевой съёмке картируются фации?

Варианты:

а) М 1:10000, б) М 1:200000, в) М 1:200, г) М 1:1000000. Чем отличается фация от урочища? Дайте название фации и урочища.

5. Определите градиент барьера миграции G соединений Zn в таёжной агроэкосистеме (на примере гор. A_1 дерново-подзолистой почвы Подмосковья), если известно, что масштаб миграции M ионов Zn^{2+} «на входе» в гор. A_1 составляет $5,0 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, а «на выходе» из гор. A_1 — $2,2 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$. Мощность гор. A_1 достигает 15 см.

Задание № 18

1. Назовите движущие силы, обуславливающие процессы трансформации природных и техногенных химических соединений в почвах нативных и антропогенно преобразованных ландшафтов на примере зоны тайги:

а) экзогенные факторы, б) биогенный круговорот веществ, в) биогеохимические циклы миграции химических элементов, г) геологический цикл, д) абиотические процессы миграции, е) действие органических лигандов, ж) рельефо- и почвообразующие процессы.

2. Охарактеризуйте параметры оценки состояния ландшафта:

а) характеристика ветрового режима, б) поверхностный сток, в) внутригодовая структура стока, г) величина стока (твёрдого и жидкого), д) новые виды фаций — их характеристика и площади, е) запасы живой биомассы, ж) скорость биогенного круговорота, з) участие растительных видов различного возраста, и) сукцессии биоты.

3. С помощью фотометрии пламени определяют:

а) щелочные, б) щелочноземельные элементы, в) галогены, г) биофильные элементы — C, N, P, \dots , д) тяжелые металлы.

4. Как рассчитывается масштаб абиогенной (водной) миграции веществ в профиле почвы? Варианты:

а) на основе соотношения рабочей площади колонки и расчётной (1 м^2) площади почвы, б) с учетом массы сорбентов в колонках и масс генетических горизонтов, в) с учетом объёмов элюентов, г) оценка инфильтрации почвенных растворов.

5. Уточните коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ ионов свинца из доломитизированного известняка, внесенного в гор. A_1 дерново-подзолистой почвы южно-таёжной агроэкосистемы, если известно, что в твёрдой фазе мелиоранта содержится $0,004\%$ $PbCO_3$, а за 1 год (по данным метода сорбционных лизиметров) из мелиоранта мобилизуется $0,02 \text{ мг}$ ионов Pb^{2+} в растворимое состояние.

Задание № 19

1. Какие методы используются в полевых условиях при оценке растительных континуумов (включая топографический и таксономический аспекты)?

Варианты:

а) метод ординации, б) метод «ключей», в) метод градиентного анализа, г) метод экологических шкал (по Раменскому), д) метод эталонов, е) метод квадрантов (по Дж. Т. Кэртису), ж) метод случайных пар растений, з) метод ближайшего соседа; другие методы...

2. Флуоресцентный (люминесцентный) анализ применяется:

а) для диагностики тяжёлых металлов, б) для определения веществ в составе суспензий, эмульсий и различных взвесей, в) для диагностики минералов, содержащих лантаноиды, г) при определении урансодержащих соединений; другие методы...

3. Назовите типы и охарактеризуйте функциональные особенности сельскохозяйственных ландшафтов.

4. Укажите виды антропогенной деятельности и отметьте своеобразие соответствующих антропогенных форм рельефа. Какие химические элементы могут выщелачиваться атмосферной влагой из горных пород, в частности, при добыче каменного угля?

5. При определении Mn^{2+} в пробе почвы массой 0,5 г методом добавок осуществляли последовательно операции: растворили пробу и разбавили раствор до 200 мл. Отобрали 4 одинаковые пробы растворов и к каждой порции добавили равные объёмы стандартных растворов Mn , содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл Mn^{2+} . На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность для аналитической линии 279,48 нм, распыляя растворы (в приборе) в пламени ацетилен-воздух. Получили значения: 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислить массовую долю (%) Mn^{2+} в почве.

Задание № 20

1. При кондуктометрическом титровании можно изучать ряд процессов, реализующихся в модельных лабораторных опытах: реакции осаждения, кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования, окисления-восстановления. Вопрос: какой мостик используют при титровании?

Варианты:

а) механический, б) мостик Уитстона, в) мостик солевой, г) хроматографический, д) ионометрический.

2. Кто автор атомно-абсорбционного спектрального анализа?

Варианты:

а) Уолци, б) Ребиндер, в) Блох и Персел, г) Завойский, д) Рентген, е) фирма Perkin-Elmer.

3. В каких учебных и научных учреждениях России действуют лизиметрические станции?

Варианты:

а) МСХА им. К.А. Тимирязева, б) МГУ им. М.В. Ломоносова, в) Институт кормов им. В.Р. Вильямса (ст. Луговая), г) НИУИФ (ст. Голицыно), д) Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск), е) КГУ (г. Казань), ж) Почвенный институт им. В.В. Докучаева и его филиалы.

4. Кто из исследователей разработал широко известную в экологии математическую модель «хищник-жертва»?

Варианты:

а) Ч. Дарвин, б) К.А. Тимирязев, в) Ю. Одум, г) В.В. Докучаев, д) Лотка А. и Вольтерра В., е) F. Stevenson, ж) M. Schnitzer.

5. Рассчитайте импульс миграции I_m углерода ВОВ в гор. A_1 дерново-подзолистой почвы южно-таёжного агроландшафта, если известно:

а) масштаб миграции «на входе» в гор. A_1 равен $36 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, а «на выходе» — $12 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$, б) время опыта — 8,4 мес., в) мощность l гор. A_1 равна 22 см.

Задание № 21

1. В чём состоит метрологическое обеспечение аналитических работ в исследовательских лабораториях различных учреждений России?

Варианты:

а) аттестация и стандартизация методик, б) формирование банка стандартных образцов и базы данных, в) контроль точности аналитических работ со стороны «головных» институтов, г) совершенствование методик, д) разработка новой, более эффективной аппаратуры, е) расформирование старых и образование новых (комплексных) лабораторий на базе ведущих научно-учебных учреждений.

2. Какой класс аналитической точности требуется при стационарных (режимных) наблюдениях: а) 1, б) 2, в) 1-2, г) 3, д) 3-4, е) 3-4-5, ж) 4-5.

3. На каком принципе основан метод газовой хроматографии?

Варианты:

а) разделение смеси веществ производится с помощью неподвижной газовой фазы и без сорбента, б) разделение смеси производится с помощью подвижной газовой фазы, проходящей вместе со смесью над сорбентом, в) разделение производится при «продувке» смеси веществ с инертным газом через объем сорбента; другие варианты обосновать.

4. С какими почвенными микропроцессами в подзоне южной тайги Подмосковья связано функционирование глеевого геохимического барьера?

Варианты:

а) выщелачивание (нисходящая миграция веществ),
б) пульсирующее выщелачивание,
в) кольматаж порового пространства,
г) развитие анаэробнозиса,
д) формирование коллоидов Fe, Al, Si, Mn и закисных форм переходных металлов; другие варианты обосновать.

Задание № 22

1. Укажите, в каком масштабе картографируется экосистема.

Варианты:

а) $M 1:200$, б) $M 1:10000$, в) $M 1:200000$, г) $> M 1:1000000$. Дайте название любой наземной экосистеме и фации.

2. В каких видах гидрохимического мониторинга находит широкое применение метод измерения электрической проводимости водных растворов?

Варианты:

а) оценка качества питьевой и технической воды, б) оценка качества сточных вод, в) состояние природных вод — грунтовых, болотных, артезианских, речных, водохранилищ, г) диагностика мутных растворов, д) контроль качества жидких продуктов питания — молока и иных, содержащих различные добавки и наполнители.

3. Назовите сущность метода газо-жидкостной хроматографии:

Варианты:

а) сорбент — нелетучая жидкость — наносится на твёрдый носитель, а подвижная фаза — инертный газ — просасывается через колонку, б) сорбент — Al_2O_3 — заполняет хроматографическую колонку, а газ, растворённый в разделяемой смеси веществ (жидкая фаза) пропускается через поглотитель с постоянной скоростью, в) газ не просасывается, а взаимодействует с сорбентом и сорбатом (смесью веществ) неограниченно долго, г) и сорбент, и смесь веществ, и газ пульсируют в хроматографической колонке; другие варианты обосновать.

4. Кто из учёных-почвоведов разработал метод сорбционных лизиметров в 1959 году?

Варианты:

а) Карпухин, б) Карпачевский, в) Добровольский, г) Кауричев, д) Таргульян, е) Вильямс, ж) Яшин, з) Фокин...

Задание № 23

1. На чём основан принцип метода потенциометрии?

Варианты:

а) разделение смеси веществ в электромагнитном поле, б) термостатирование водных растворов, в) определение точки эквивалентности по результатам потенциометрического титрования, г) электрическая проводимость растворов, д) оценка меж ионного взаимодействия при формировании ионных пар и ассоциатов; другие варианты...

2. Кто автор метода хроматографии?

Варианты:

а) Лурье, б) Рачинский, в) Вильштеттер, г) Лэнгмюр, д) Цвет, е) Тимирязев, ж) Дубинин, з) Шилов, и) Самуэльсон.

3. Что позволяет установить статика сорбции веществ тем или иным твёрдым сорбентом:

а) сорбцию, б) десорбцию, в) фракционирование компонентов смеси, г) хемосорбцию, д) зависимость количества поглощённого вещества от его равновесной концентрации в растворе ($t^0 = \text{const}$), е) время установления сорбционного равновесия, ж) распределение веществ по слою сорбента.

4. С помощью каких методов в полевых опытах изучают вещества, находящиеся в составе корневых выделений растений — их масштаб миграции?

Варианты:

а) лизиметр Вильямса, б) фитотрон, в) передвижной экологический комплекс, г) сорбционные лизиметры, д) дождемеры, е) испарители, ж) тензиометры.

5. Прокомментируйте уравнение материального **баланса гумуса**: $O_{п} \cdot k_{гум} = B \cdot k_{мин}$; А — с позиции почвоведения для почв пашни тайги и Б — с позиции экологии для агроландшафта тайги (где: $O_{п}$ — масса ежегодного опада, задаётся произвольно для конкретной биоклиматической зоны, $кг/м^2$; $k_{гум}$ — коэффициент гумификации; $k_{мин}$ — коэффициент минерализации гумуса и В — запасы гумуса в почве (гор. А₁ $кг/м^2$) при техногенном разрушении гор. А₁ и гумусовых веществ в подзоне южной тайги.

Задание № 24

1. Какой тип лизиметров используется на лизиметрической станции ВНИПТИХИМ (п. Немчиновка)? Данный институт был расформирован.

Варианты:

а) лизиметры-воронки с инертным наполнителем, б) вакуумные лизиметры, в) сорбционные лизиметры, г) стационарные — насыпные лизиметры, д) лизиметры-балансомеры, е) лизиметры-испарители; другие типы...

2. Вопрос по нормированию техногенных нагрузок. Какой параметр наиболее полно отражает негативное воздействие веществ золы ГРЭС, аэраально загрязняющих ландшафты?

Варианты:

а) ПДК, б) критический уровень нагрузки, в) допустимый уровень нагрузки, г) низкая степень химического загрязнения почв различных видов элементарных геохимических ландшафтов; другие...

3. Укажите, на чём основана сущность метода масс-спектрометрического анализа:

а) это метод изучения веществ, основанный на определении массы и относительного количества ионов, образованных из молекул индивидуальных соединений, подвергнутых ионизации; б) это метод снятия спектров поглощения веществ в УФ- и видовой областях, в) это метод снятия спектра вещества в переменном электромагнитном поле с частотой 10-200 МГц, г) это метод снятия резонансных частот при облучении исследуемого образца химического соединения радиоволнами длиной 5-1,5 м; другие...

4. Кто автор метода экологических шкал?

Варианты:

а) Вильямс, б) Вавилов, в) Кларк, г) Ковда, д) Цвет, е) Раменский, д) Кирюшин, е) Одум. Кратко охарактеризуйте сущность данного метода.

Задание № 25

1. На каком принципе основано функционирование сорбционных лизиметров?

Варианты:

а) перераспределение веществ в насыщенной влагой почве и их последующее улавливание и поглощение целевыми сорбентами, б) сорбция веществ сорбентами в колонках за счёт градиента всасывающего давления в

сорбентах и почве, в) лизиметрический и хроматографический принципы избирательной сорбции веществ; другие...

2. Какими свойствами должна обладать жидкая фаза в газожидкостной хроматографии?

Варианты:

а) должна быть нелетучим растворителем, б) должна быть хорошим растворителем, в) термически стойким растворителем, г) инертным растворителем, д) растворитель должен иметь аддитивные свойства г; другие...

3. Каким учёным были предложены бесплощадные методы (методы оценки расстояний) изучения лесных экосистем?

Варианты:

а) Раменским, б) Тимирязевым, в) Дарвиным, г) Кэртисом, д) Вильямсом, е) Одумом; другие авторы...

4. Какие методические приёмы наиболее часто используются при выделении тонкодисперсных взвесей при аналитической диагностике объектов окружающей среды (природных вод, почв, донных осадков...)?

Варианты:

а) хроматографический анализ, б) электродиализ, в) центрифугирование, г) выстаивание (10 и более суток), д) диализ, е) вымораживание, ж) выпаривание, з) экстракция; другие методы...

5. Рассчитайте масштаб миграции $C_{орг}$ ВОВ ($m_{миг}$) в гор. А₁ дерново-подзолистой почвы, если известно, что в сорбенте (Al_2O_3 массой 127 г) обнаружено 0,35% $C_{орг}$, а рабочая площадь сорбционной колонки — 67 см².

7.3. Вопросы к экзаменационным билетам по курсу «Методы экологических исследований»

БЛОК «Полевые методы экологических исследований»

1. Особенности картографических материалов, используемых при картировании почвенного покрова и ландшафтов.
2. Основные принципы ландшафтного дешифрирования.
3. Методика построения ландшафтного профиля.
4. Методика построения гипсометрического и геоморфологического профилей.
5. Основные принципы детального и крупномасштабного картирования почв.
6. Условные обозначения, используемые при подготовке легенды почвенно-агрохимической, ландшафтной и экологической карт.
7. Основные этапы почвенно-экологического картирования. Рекогносцировка.
8. Характеристика опорных, основных, картировочных, специальных и точек наблюдений при ландшафтной съемке.
9. Параметры оценки наземного растительного покрова. Метод экологических шкал.
10. Написать с помощью индексов морфологию дерново-подзола песчаного, развитого на двучленах.
11. Написать с помощью индексов морфологию дерново-подзолистой среднесуглинистой пахотной супесчаной почвы, развитой на бескарбонатной морене.
12. Краткая географическая характеристика почвообразующих пород таежной зоны.
13. Ключевой и маршрутный методы изучения почвенного покрова и ландшафта.
14. Методы оценки почвенно-геохимических барьеров: градиент барьера миграции и контрастность.
15. Методы оценки комплексных почвенно-геохимических барьеров: двусторонний барьер миграции.
16. Метод расчета времени обновления конституционных форм гумуса в дерново-подзолистой почве (использовать сведения о методе сорбционных лизиметров, а также собственные данные для расчета соответствующих величин).
17. Метод расчета параметра «Интенсивность водной миграции химического элемента». Привести пример расчета величины R_x для $C_{орг}$ ВОВ подзола песчаного.
18. Стационарный метод исследования почв и экосистем.
19. Методы оценки растительных континуумов: метод ординации и метод градиентного анализа.

20. Характеристика «бесплощадных» экологических методов исследований фаций.
21. Методы полигонов, плансект, укосов и фитомеров.
22. Дистанционные методы зондирования почвенного покрова и ландшафтов.

БЛОК «Специальные методы экологических исследований и собственно МЭИ»

23. Критерии оценки БИКа: зольность растений, биомасса, структура биомассы и т.д.
24. Методы учета корневых выделений растений.
25. Методы оценки интенсивности трансформации в почве растительных остатков.
26. Методы учета корневых выделений растений.
27. Какие критерии характеризуют БИК?
28. Что такое период и скорость биогенного круговорота веществ?
29. Метод расчета $k_{\text{нак}}$ и $P_{\text{к}}$.
30. Метод биоиндикации в таежных экосистемах.
31. Основные типы лизиметрических устройств и принцип действия плоских лизиметров. Недостатки «лизиметров-накопителей» почвенной влаги.
32. Исторические аспекты лизиметрии.
33. Вакуумные лизиметры: конструкция, принцип действия и недостатки.
34. Лизиметр компенсационного типа.
35. Метод сорбционных лизиметров: конструкции, принцип действия, достоинства и недостатки.
36. Характеристика основных видов сорбентов, используемых в сорбционных лизиметрах.
37. Этапы подготовки сорбционных лизиметров к полевым опытам и методика их установки в профиль почвы.
38. Методы диагностики сорбированных поглотителями веществ и расчет параметров водной миграции химических элементов.
39. Приведите пример расчета величины масштаба миграции $C_{\text{орг}}$ ВОВ в подзолистой почве: сорбент — активированный уголь.
40. Метод расчета выноса ориентировочной массы мигранта из почвенного горизонта; оценка градиента барьера.
41. Методы оценки средней линейной скорости мигранта в почвенном горизонте.
42. Концепция «абиогенного поля» миграции веществ в ландшафте по И.М. Яшину (1993).
43. Методология изучения абиогенных потоков веществ в почвенном покрове с использованием МСЛ.
44. Метод расчета коэффициента интенсивности водной миграции химического элемента в ландшафте.

45. Водобалансовые типы лизиметров: конструкции, принцип действия, достоинства и недостатки.
46. Водобалансовые площадки и балансомеры.
47. Для каких целей используют лизиметры-испарители ГГИ-500?
48. Схема тензиометра и принцип его действия.
49. Метод учета эвапотранспирации воды в экосистеме.
50. Назовите основные химические компоненты, определяющие состав и свойства лизиметрических вод тайги и степей.
51. Методология подготовки и стадии диагностики веществ лизиметрических вод, полученных с помощью «плоских» лизиметров.
52. Методы выделения групп веществ, различающихся по агрегатному состоянию и формам миграции — тонкодисперсные взвеси, коллоиды, ионы и молекулы сложных химических соединений.
53. Какие реагенты широко используются для экстракции, например тяжелых металлов, из лизиметрических вод?
54. Метод W. Forsyth: принцип, аналитическое оформление и применение. В чем состоят особенности модификации данного метода выполненные И.М. Яшиным?
55. Для каких целей используется в сорбционных лизиметрах метод W. Forsyth в модификации И.М. Яшина?
56. Какие методы следует использовать при оценке форм миграции химических элементов в таежных ландшафтах?
57. Для оценки величин водной миграции химических элементов в почвах и ландшафтах используют следующие параметры: масштаб миграции (по Кауричеву), абиогенное поле миграции (по Яшину), коэффициент миграции (по Перельману). Объясните их сущность и правила расчета.

БЛОК «Лабораторные методы экологических исследований»

58. Методы экспериментального моделирования процессов почвообразования: оглеения, оподзоливания и лессиважа.
59. Моделирование сорбционно-десорбционных взаимодействий мобильных органических лигандов с гумусовыми соединениями почв тайги (с.367).
60. Экологические функции низкомолекулярных органических кислот в таежных экосистемах.
61. Унификация методов моделирования в ландшафтах в кн. И.М. Яшина с соавт. (2000) (с.382-390)¹⁸.
62. Математическое моделирование процесса трансформации растительного опада в почвах.
63. Методы изучения продуктов деградации почв агроландшафтов (с.393).
64. Какую информацию можно получить с помощью ИК-спектроскопии при оценке гумусового состояния почв?

¹⁸ Здесь и далее указаны страницы из этой книги.

65. Как отличить деградированные структуры гумусовых веществ от нативных?
66. Прокомментируйте известные Вам экологические ситуации, в которых органические и минеральные кислоты оказывают и негативное деградационное воздействие на молекулярные структуры гумусовых веществ почвы.
67. Если математическая модель какого-то процесса создана, что нужно делать дальше?
68. Могут ли оказывать негативное воздействие на гумусовые вещества почвы водные растворы минеральных удобрений (являющихся электролитами).
69. Назовите основные критерии диагностики гумусового состояния почв: традиционные и новые.
70. Особенности применения кинетического метода при изучении гумификации растительных остатков (с.129).
71. Методика расчета средней, относительной и абсолютной скоростей трансформации растительных остатков в почве.
72. Методы диагностики коэффициентов гумификации и минерализации (биodeградации) органических веществ растительных остатков в почве (с.139).
73. Методы оценки баланса ВОВ в подзолистой почве (с.144-145).
74. Методы расчета и физический смысл коэффициента гумификации (с.149).
75. Экологическое значение процесса минерализации компонентов ВОВ для таежной биоты.
76. Методика оценки коэффициента мобилизации ВОВ из опада в раствор (с.154-157).
77. Объясните, каким методом можно оценить и рассчитать абсолютный масштаб миграции ВОВ с кислотными свойствами в подзолистых почвах тайги?
78. Охарактеризуйте основные гипотезы формирования молекулярных структур гумусовых соединений почв (с.135).
79. Какую роль играют процессы гумусообразования в почвах таежной зоны при трансформации продуктов антропогенеза — пыли, сажи, аэрозолей?
80. Охарактеризуйте методику расчета и понятие «среднестатистического времени — mrt » пребывания $C_{орг}$ в молекулярных структурах гумусовых веществ (с.138-139).
81. Аналитические методы оценки миграции и формы миграции веществ в ландшафтах (с.159-160).
82. Методы определения микроэлементов (с.164-165).
83. Методы определения тяжелых металлов (с.166-168).
84. Почвенно-экологическая оценка основных физико-химических барьеров миграции: окислительный, восстановительный (железистый, мар-

ганцевый и сульфидный), глеевый, сульфатный и карбонатный, щелочной, кислый, испарительный, сорбционный, термодинамический.

85. Расчет градиента и импульса миграции веществ на барьерах (с.187).

86. Для транс-элювиального геохимического ландшафта тайги постройте тривиальный ряд миграции следующих элементов: Si, K, N, P, Fe, Sr, S, Al, Na.

87. Какую роль играют почвенно-геохимические барьеры в функционировании почв и ландшафтов?

88. С какими процессами связано формирование почвенно-геохимических барьеров?

89. Гидрохимические методы анализа веществ природных вод — рек, ручьев, озер и водохранилищ (с.125).

90. Методы диализа, центрифугирования и вымораживания веществ лизиметрических вод.

91. Фотометрический метод анализа: принцип, достоинства и недостатки.

92. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии: принцип, особенности и недостатки.

93. Сущность методов добавок, эталонной шкалы и градуировочного графика?

94. Виды хроматографического анализа: их оформление и применение в почвоведении и экологии.

95. Что такое коэффициент распределения веществ в хроматографической колонке?

96. Типы сорбентов, используемых в хроматографии.

97. Характеристика вытеснительного, элюентного и фронтального видов хроматографии.

98. Типы изотерм сорбции веществ на сорбентах: их математическая интерпретация, анализ и применение.

99. Особенности кинетики, статики и динамики сорбции веществ: уравнения и анализ процессов.

100. Метод потенциометрии в экологических исследованиях.

101. Методы поляриметрии.

102. Флуоресцентный (люминесцентный) метод.

103. Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

104. Метод электронной микроскопии агрономических объектов.

105. Метод калибровочного графика (с.112).

106. Точность, чувствительность и избирательность методов физико-химического анализа.

107. Стандартные образцы и типичные ошибки в химическом анализе (с.114).

108. Особенности математической обработки результатов химических анализов (с.118).

109. Классы точности аналитических методов анализа (с.121).
110. Аттестация и стандартизация методик физико-химического анализа.

7.4. Вопросы для самоконтроля по теме «Полевые методы МЭИ»

1. Что такое ландшафт? Приведите примеры геохимических ландшафтов тайги.
2. Объясните особенности природных систем: «элементарный ландшафт», «**геохимический ландшафт**», «**географический ландшафт**».
3. Какие уровни организации веществ на Земле Вы знаете?
4. Каким образом соотносятся понятия из теории систем (структура, функционирование блоков системы, дифференциация, интеграция ландшафтов), прямая и обратная связи при изучении ландшафтов?
5. Ландшафты в большинстве случаев относятся к централизованным системам. Какой компонент (компоненты) ландшафты является **его центром**? Почему?
6. Каким способом осуществляются природные взаимосвязи между компонентами ландшафта — почвами, биотой, природными водами, атмосферой?
7. Объясните сущность понятия: «передача информации в ландшафте».
8. Чем обусловлено проявление в ландшафтах случайных и закономерных процессов?
9. Назовите критерии, на основе которых можно в натурной обстановке выделить элементарный ландшафт?
10. Что называется Кларком химического элемента литосферы?
11. В честь какого ученого академик А.Е.Ферсман предложил ввести термин «кларк»?
12. Объясните, какие химические элементы относятся к типоморфным, редким и микроэлементам.
13. Охарактеризуйте внутренние факторы миграции элемента в ландшафт тайги.
14. Что такое внешние факторы миграции веществ?
15. Интенсивным параметром миграции веществ, например, в почвах ландшафтов является скорость их миграции. Что относится к экстенсивным параметрам миграции?
16. Об интенсивности миграции химического элемента можно судить по его количеству, которое переходит в подвижное состояние в единицу времени (например, в раствор). Как охарактеризовать этот параметр, оценивающий интенсивность миграции вещества?
17. Известны следующие виды миграции химических элементов в биосфере Земли: механическая, физико-химическая, коллоидная, биогенная,

миграция газов, техногенная миграция. Объясните сущность данных видов миграции.

18. Одинаково ли значимы виды миграции для разных химических элементов? Назовите формы миграции Na, Fe, P, Cl, Au в ландшафте тайги нативного елового леса.

19. Назовите наиболее эффективные методические подходы изучения миграции веществ: 1) в реальных компонентах ландшафта, 2) в лаборатории (экспериментальное моделирование), 3) на основе гипотетических расчетов, исходя, например, из произведения растворимости, осадкообразования в дистиллированной воде и другие.

20. Почему растворимость веществ в лабораторных условиях нередко не совпадает (занижена) в сравнении с натурной обстановкой?

21. Какой вид миграции химических элементов будет доминировать, допустим, в ландшафтах пустыни и тропиков?

22. Объясните, почему в таежных и степных (саванновых) ландшафтах преобладает биогенная миграция веществ?

23. Резкое уменьшение интенсивности миграции веществ на коротком расстоянии называется...: 1) зоной осадкообразования, 2) зоной метаморфизма, 3) геохимическим барьером, 4) зоной биогенной трансформации веществ.

24. Какие химические элементы концентрируются в степях и пустынях на испарительном барьере? Где в ландшафте расположены такие барьеры?

25. Объясните общие особенности и взаимосвязь процессов фотосинтеза в урочищах тайги с гумусообразованием.

26. В процессе фотосинтеза образуются сильные восстановители (органические вещества) и окислитель — свободный O_2 . Какую роль играют эти продукты в геохимических процессах?

27. Назовите важнейшие геохимические параметры ландшафта.

28. Охарактеризуйте внешние факторы формирования ландшафта (ландшафтообразующие процессы).

29. Какие из указанных групп элементов образуют главную массу живых организмов: 1) N, P, S, K, 2) H, S, Se, Na, 3) O, C, H, N и 4) H, K, N и P?

30. Что называется коэффициентом биологического поглощения элемента? Чем $k_{БП}$ отличается от коэффициента накопления k_n ?

31. Как называется процесс глубокой трансформации органических веществ растительных остатков до CO_2 , H_2O и минеральных солей? В каких условиях он реализуется?

32. В почвенно-грунтовых водах таежных, тундровых, тропических и других ландшафтах содержатся растворенный O_2 и водорастворимые органические вещества. Объясните, какую геохимическую роль выполняют эти компоненты в ландшафтах?

33. Естественный ландшафт — это квазистационарная система, устойчивость которой связана с тем, что она непрерывно получает энергию

и вещества из среды в количестве, компенсирующем ее снижение в системе. Какие мероприятия необходимо проводить в агроэкосистемах, чтобы поддерживать техногенный ландшафт в стационарном состоянии?

34. Объясните, как формируется химический состав вод основных типов ландшафтов Земли (тайги, тропиков, пустыни...)?

35. Что такое биологический и биогенный круговороты веществ в экосистеме?

36. Почему биогенная миграция элементов разнообразнее и активнее в сравнении с механической и физико-химической?

37. Что препятствует установлению «климакса» экосистем по аналогии с фитоценозом?

38. Что такое комплексные органо-минеральные соединения?

39. Охарактеризуйте сущность сорбционных геохимических барьеров в ландшафтах тропиков, тайги и тундры.

40. Что такое химическое выветривание минералов почв и горных пород?

41. Объясните сущность процессов, происходящих при физическом выветривании горных пород.

42. Что такое «коэффициент водной миграции» химического элемента? Объясните, почему Zn является более активным водным мигрантом, чем Si, если известны следующие исходные параметры: кларки Si и Zn соответственно равны 29,5 и 10⁻³%, сумма минеральных веществ в речной воде 0,5 г·л⁻¹ и 5·10⁻⁵ г·л⁻¹, а концентрации Si и Zn в растворе 0,03 и 0,2 г/л.

43. Почему понятие «растворимость» в химии и геохимии имеет различное содержание? Что такое денудация и понятие ионного стока реки?

44. Возможен ли перенос легкорастворимых солей ветром? Влияет ли этот геохимический процесс на засоление почв приморских и пустынных континентальных ландшафтов?

45. Охарактеризуйте основные черты геохимии элювиального, транс-элювиального, субаквального (подводного) и супераквального (надводного) ландшафтов.

46. Наклон земной оси к плоскости эклиптики, вращение Земли вокруг своей оси, неравномерное распределение суши и воды на Земле, различная высота материков над уровнем моря и, наконец, существование крупных орографических преград — определили формирование различных климатов Земного шара. Какие типы климатов Вы знаете? Возможно ли их изменение в ближайшие 30-40 лет?

47. Какое влияние оказывает климат на ландшафт?

48. О чем свидетельствует разнообразие форм и состояний миграции химического элемента?

49. Влияют ли особенности химического состава почв, растительности и природных вод на некоторые заболевания человека и животных? Как называются подобные районы (ландшафты)?

50. Что такое биогеохимические эндемии? Приведите примеры.

51. Почему Са-класс геохимического ландшафта является наиболее полезным для здоровья, в частности, в зоне тайги?
52. Что такое полное и неполное сопряжение ландшафта в условиях однородного мезорельефа?
53. Почему река, ее пойма, дельта, а также дельта (эстуарий) составляют особый геохимический ландшафт?
54. Назовите основные классы и типы геохимических ландшафтов?
55. Почему необходимы ландшафтно-геохимические карты?
56. Объясните особенности геохимии тропического ландшафта. Какие продукты выветривания и почвообразования мобильны в почвах и корах выветривания влажных тропиков?
57. Что такое антропогенный ландшафт? Приведите примеры.
58. Назовите ледниковые формы рельефа.
59. Охарактеризуйте особенности формирования болот. Какую роль играют болота в ландшафтах?
60. Назовите географические особенности ландшафта пустынь Земли.
61. Что такое опустынивание ландшафтов? Может ли опустынивание происходить в зонах тайги, тропиков...?
62. В чем заключаются различия миграции веществ в ландшафтах тайги и степях?

7.5. Решения задач и ответы (кроме №№: 22, 24-26, 29-32, 34-36, 38-45)

Задача № 1

Градиент миграционного барьера равен соотношению разницы величин мигрируемых масс ионов кадмия (на «входе» и «выходе») к мощности самого барьера. Отсюда:

$$G = \frac{m_1 - m_2}{l} = \frac{5,0 - 2,6}{0,22 \text{ м}} = 10,9 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}.$$

Ответ: 10,9 г/м³·год⁻¹.

Задача № 2

Коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ равен отношению масс мигранта в жидкой и твердой фазах. Следует помнить, если величину $k_{\text{моб}} \cdot 100 =$ массовая доля, %.

Отсюда: 1) **проводим пересчет** — 0,004% это 0,004 г/100 г; 2) находим $k_{\text{моб}} = 0,02 \text{ мг/4 мг} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ или 0,005, а 100 переходит в числитель. Получим 0,5%.

Ответ: 0,005 или 0,5%.

Задача № 4

Известно (Кауричев, Яшин, 1996), что коэффициент миграции $k_{\text{миг}} = m_{\text{миг}}/A$, тогда для Fe: 326 мг/2700 мг = 0,12, а для кремния: 3108 мг/54000 мг = 0,06.

Ответ: железо мигрирует в 2 раза активнее, чем кремний.

Задача № 5

а) математическое обоснование: 1. Величина $O_{\text{п}}$ (min), поэтому этой величиной можно пренебречь. 2. Тогда равенство $O_{\text{п}} \cdot k_{\text{г}} = V \cdot k_{\text{мин}}$ превращается в неравенство: $k_{\text{г}} \neq V \cdot k_{\text{мин}}$. 3. Отсюда V (запас гумуса) зависит от соотношения величин $k_{\text{г}}$ и $k_{\text{мин}}$. В оптимуме $k_{\text{г}} = k_{\text{мин}}$.

Рассмотрим другие варианты.

б) почвенно-экологическое обоснование: В почве остались лишь корневые остатки. Поэтому $k_{\text{моб}}$ будет равен 1/20 от общей (исходя из массы корней) массы ВОВ. В этих условиях скорость и масштаб обновления гумуса компонентами ВОВ будут заметно меньше скорости минерализации самого гумуса. Запасы гумуса будут быстро уменьшаться. Ряд компонентов ВОВ выполняет функцию обновления гумусовых веществ. Но массы ВОВ малы, чтобы пополнить запас ГС. В итоге — биохимическая деградация почв. Нужно помнить, что кислоты в составе ВОВ вызывают деградацию молекулярных структур ГС почвы в зоне тайги.

Задача № 6

В этих условиях величиной B (запасы гумуса) можно пренебречь. Тогда вносимые при рекультивации растительные остатки будут трансформироваться по пути гумификации и минерализации (учесть географические и климатические условия ландшафта). Затраты BOB на обновление гумуса будут минимальны. Если условия закрепления гумуса благоприятны — будет наблюдаться накопление продуктов гумификации: $O_{п} \cdot K_{г} \neq K_{мин}$.

Задача № 7

Известно, что коэффициент накопления (k_n) химических элементов в форме оксидов равен соотношению масс химического элемента в растении к массе в твердой фазе почвы (гор. A_1).

1. Рассчитываем массу золы: $2 \text{ г} - 100 \text{ г} \quad x = 2,4 \text{ г} \text{ золы.}$
 $x - 120 \text{ г.}$

2. На долю кальция приходится 10% в составе минеральных солей в золе, т.е. масса CaO составит 0,24 г.

3. Исходя из Кларка Ca в литосфере ($1,8 \cdot 10^3\%$) и массы Ca в вегетативных органах растений, найдем $k_n = 0,24 \text{ г} / 0,018 \text{ г} = 133$.

Ответ: 133; это биогенный элемент, так как растения селективно усваивают и аккумулируют в биомассе ионы Ca^{2+} .

Задача № 8

Известно, что показатель круговорота того или иного химического элемента равен произведению величин коэффициента накопления и скорости круговорота — $\Pi_k = k_n \cdot V_k$ = или $\Pi_k = k_n / T_k$. Причем скорость круговорота и период круговорота связаны зависимостью: $T_k = 1 / V_k$, отсюда период круговорота равен:

$$T_k = 1 \text{ г} / 0,025 \text{ г/ч} = 40 \text{ ч.}$$

Ответ: 40 час.

Задача № 9

$\Pi_k = k_n \cdot V_k = 13 \cdot 0,025 \text{ г/час} = 0,33 \text{ г/час}$, или 7,92 г/сут или 594 г/75 сут на весь период вегетации.

Ответ: 594 г.

Задача № 10

1. Коэффициент накопления k_n можно установить 2 способами:

а) расчетным, б) опытным. $k_n = m_{x,э.раст} / m_{x,э.почвы}$;

2. (**опытный**). Найти k_n из выражения $k_n = \Pi_k \cdot T_k = 0,33 \cdot 40 = 13,2$, округленно 13. При биогенной миграции растения «прокручивают» намного большую массу химических элементов через свой организм, чем их содержится в биомассе. В известной мере это характерно для животных.

Ответ: 13.

Задача № 11

Емкость круговорота химического элемента в экосистеме можно рассчитать по формуле: $A = \Pi_k \cdot m \cdot T \cdot k = 0,5 \text{ г/час} \cdot 20.000 \text{ г/м}^2 \cdot 4392 \text{ час} \cdot 0,0018 \text{ г} = 78,8 \text{ кг}^3/\text{м}^2$ за 0,5 года, а за 1 год — $157,6 \text{ кг}^3$, т.е. в 8 раз больше, чем содержится в биомассе фитоценоза; размерность A : $= \text{г/час} \cdot \text{г/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{г} = \text{г}^3/\text{м}^2$. Предварительно следует перевести 20 кг в 20.000 г; 0,5 года в 4392 час (24 час · 183 сут.) и учесть кларк кобальта в почве: 0,0018 г на 100 г почвы.

Ответ: 78,8 кг³/м².

Задача № 12

Скорость миграции можно найти из соотношения пути и времени, тогда искомая величина составит (41 см / 2 = 20,5 см/год). Скорость миграции можно найти и из иных соотношений величин, например, $R_f = 20,5/91 = 0,23$ (относительная скорость).

Задача № 13

Известно, что k_n равен соотношению масс элемента в растении (золе) и в почве. Тогда $k_n = m_{\text{раст.}}/m_{\text{почв.}} = 0,036/0,003 = 12$. Но прежде: а) следует узнать массу золы — 3 г — 100 г

х — 120 г, отсюда $x = 3,6$ г золы,

б) на долю Pb приходится 1% и тогда в золе масса PbO составит 0,036 г.

Ответ: 12.

Задача № 14

Задача решается путем простого соотношения:

2% — 1 год

100% — х лет, тогда $x = 50$ лет (если имеет место прямо пропорциональная зависимость ...).

Ответ: 50 лет (при постоянной скорости соответствующих процессов). В почвах это условие не соблюдается.

Задача № 15

Коэффициент обновления $k_{\text{обн}}$ гумуса можно найти из следующего соотношения масс $C_{\text{орг}}$ в жидкой и твердой фазах почвы:

$k_{\text{обн}} = m_{\text{ж}}/m_{\text{ТВ}} = 14,7/1540 = 0,0095$ или $0,95\% \approx 1\%$.

Задача № 16

1. Следует определить градиент барьера G , который равен соотношению разницы масс ВОВ на «входе» и «выходе» из гор. A_1 к мощности данного генетического горизонта: получаем $(141-15)/0,23 \text{ м} = 547,8 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$.

2. Находим время миграции $C_{\text{орг}}$ ВОВ : $t = 2560 \text{ г/м}^3 / 547,8 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1} = 4,7$ года.

Ответ: ≈ 5 лет.

Задача № 17

1. Определяем массу слоя почвы на площади $1 \text{ м}^2: 10^4 \text{ см}^2 \cdot 1,28 \text{ г/см}^3 \cdot 25 \text{ см} = 320 \text{ кг}$.

2. Определяем общий запас углерода гумусовых веществ в твердой фазе почвы:

$$\begin{array}{l} 1\% \text{ C}_{\text{орг}} \text{ это } 1 \text{ г} - 100 \text{ г почвы} \\ x \quad - 320 \text{ кг}; x = 3200 \text{ г C}_{\text{орг}}. \end{array}$$

3. Определяем массу фульвокислот: $3200 - 100\%$, а $x - 53\%$; $x = 1696 \text{ г}$.

Ответ: 1696 г $\text{C}_{\text{орг}}$ ФК (углерода фульвокислот).

Задача № 18

Импульс миграции I_m можно найти из произведения величин градиента барьера миграции и времени:

$$I_m = G/l \cdot t = 24/0,22 \text{ м} \cdot 0,7 \text{ года} = 76,4 \text{ г/м}^3.$$

Найдя градиент барьера G , умножаем эту величину на t . **Градиент барьера G** отражает отношение разности масштаба миграции (перед и после барьера) к мощности барьера: $G = 24/0,22 = 109,1 \text{ г} \cdot \text{м}^3 \text{ за } 1 \text{ год}$.

Ответ: 76,4 г/м³ за 0,7 года.

Задача № 19

1. Находим концентрацию железа в растворе из соотношения :

$k_{\text{моб}} = m_{\text{ж}}/m_{\text{ТВ}}$, тогда $0,005 = m_{\text{ж}}/4,5$. Откуда $m_{\text{ж}} = k_{\text{моб}} \cdot m_{\text{ТВ}} = 0,005 \cdot 4,5\% = 0,0225 \text{ г/100 г}$ или $0,225 \text{ г/л}$.

2. По формуле $k_{\text{миг}} = \frac{m \cdot 100}{a_x \cdot n_x} = \frac{0,225 \cdot 100}{0,25 \cdot 4,5} = 20$: средний $k_{\text{миг}}$, низкий до 10, средний 10-50; высокий > 100 : Cl, Br... .

Ответ: ≈ 20 .

Задача № 20

1. **Коэффициент миграции для кремния** равен:

$$k_{\text{миг}} = \frac{m_x \cdot 100}{a_x - n_x} = \frac{0,01 \cdot 100}{0,5 \cdot 29,5} = 0,07 \text{ (кремний)}$$

2. **Коэффициент миграции для цинка** равен:

$$k_{\text{миг}} = \frac{0,00005 \cdot 100}{0,3 \cdot 0,0083} = 2 \text{ (цинк)}$$

3. Следовательно, цинк мигрирует активнее кремния в 29 раз.

Ответ: в 29 раз $k_{\text{мин}} \text{ Zn} > k_{\text{мин}} \text{ Si}$.

Задача № 21

Поскольку $R_f = V_{\text{H}_2\text{O}}$, отсюда $V_{\text{Cd}} = R_f \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}$

Получаем: $0,45 \cdot 27 = 12,2 \text{ см/год}$.

Ответ: 12,2 см/год.

Задача № 23

Искомый параметр можно найти из следующего соотношения:

$$43,7 \text{ мг} \quad - \quad 66,4 \text{ м}^2 \text{ (рабочая } S \text{ сорбционной колонки)}$$

$$x \quad - \quad 10^4 \text{ см}^2 \text{ (расчетная } S \text{ площадь почвы).}$$

$$\text{Отсюда } x = 6581,3 \text{ мг/м}^2$$

$$\text{Ответ: } 6,6 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}.$$

Задача № 27

1. Во-первых, **географические методы**, позволяющие диагностировать и выделить в природе следующие элементарные ландшафты: фации, урочища и местности. Во-вторых, решить эту задачу можно с помощью ландшафтно-экологического картографирования.

2. Для сопряженных — каскадных.

Задача № 28

Необходимо кратко отметить полевые этапы изысканий по составлению ландшафтно-экологической карты: рекогносцировка, маршрутный метод, «ключевой» и стационарный. Эти методы помогут выяснить состав и структуру экосистем и ландшафтов (их элементарных компонентов — фаций, урочищ и местностей). Затем студент должен четко обосновать положение о том, что функционирование компонентов экосистем в значительной мере реализуется через миграционные потоки веществ и энергии, в частности, через абиогенные и биогенные составляющие.

Задача № 33

1. Нужно определить коэффициент накопления меди растением ели: $k_n = m_{\text{раст.}}/m_{\text{почва.}} = 0,024 \text{ г} / 0,0016 \text{ г} = 15$.

$$\text{Затем найти } \Pi_k = K_n/T_k = 15/50 \text{ час} = \mathbf{0,3 \text{ г} \cdot \text{час}^{-1}}.$$

Ответ: 0,3 г/час.

Задача № 37

$$G = (m_1 - m_2)/l = (3,2 - 0,8) / 0,21 \text{ м} = 11 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$$

Ответ: 11 г/м³·год⁻¹.

Задача № 46

1-й способ. Используем известное биномиальное выражение:

$$A_t = A_0 \cdot (1 - p)^n \quad (1),$$

где:

A_0 — исходная масса O_2 в атмосфере (млрд. т),

p — убыль O_2 за 1 год, равная 10% (перевести в части: 10% — это 0,1), n

= время, годы.

Логарифмируем выражение (1) и подставляем исходные данные:

$$\lg A_t = \lg A_0 + n \cdot \lg (1 - p)$$

$$\lg A_t = \lg 123000 + 10 \cdot \lg 0,9 = 5,09 + 10 \cdot (-0,046) = 5,09 - 0,46 = 4,63.$$

$$\text{Antilg } 4,63 = 42658 \text{ млрд. т}$$

или 34,7% от Σ запаса. Но в природе такой резкой убыли O_2 нет. Почему? Это только в биосфере! Но O_2 образуется и в недрах Земли: вспомним радиолиз H_2O в недрах Земли. Вот этот источник и надо учесть.

Задача № 47

Приращение массы подстилки возможно при условии, что $k_{\text{мин}} < k_{\text{консерв}}$ опада.

Используя формулу $A_t = A_0 (1 + p)^n$, можно рассчитать искомую величину. Логарифмируем это уравнение (т.е. приводим его к линейной зависимости) и подставляем фактические данные, получим:

$$\lg A_t = \lg 4,5 + 10 \cdot \lg (1 + 0,07)$$

$$\lg A_t = 0,653 + (10 \cdot 0,03) = 0,953.$$

$$\text{Antilg } A_t 0,953 = 8,97 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Было в $A_0 - 4,5 \text{ кг/м}^2$; Стало в $A_t - 8,97 \text{ кг/м}^2$;

Ответ: прирост $4,47 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2}$ за 10 лет; за 1 год $0,45 \text{ кг/м}^2$.

Задача № 48

Искомая величина равна обратному значению

$$t_{\text{ср}} = 1/k_{\text{тр}} = 1/0,0037 = 270,2 \text{ сут. (9 мес.)}$$

Ответ: = 270 сут.

Задача № 49

1) Находим относительную скорость трансформации органических веществ клевера по формуле:

$$k_{\text{тр}} = m_t/m_0 \cdot t = 6/4,4 \cdot 0,33 = 4,1 \text{ год}^{-1},$$

где: $t = 4$ или $4/12$ года $\approx 0,33$.

2) Находим период полураспада ($T_{1/2}$) по формуле $k_{\text{тр}} = \ln 2/T_{1/2}$, откуда $T_{1/2} = \ln 2/k_{\text{тр}} = 0,693/4,1 = 0,169$ года.

3) Полное время установить нельзя при экспоненциальной зависимости. Можно узнать последовательно остающуюся массу: при 2 $T_{1/2}$ она равна $1/4$ исходной, при 3 $T_{1/2} - 1/8$, при 4 $T_{1/2} - 1/16$ и т.д.

Задача 50

Используем зависимость $A_t = A_0 (1 + p)^n$, где

A_0 — запас подстилки на момент времени наблюдений ($4,5 \text{ кг/м}^2$); p — 7% или 0,07 частей; t — время 10 лет.

Подставляя фактические данные, получим:

$$A_t = 4,5(1+0,07)^{10}$$

Прологарифмируем это выражение:

$$\lg A_t = \lg 4,5 + 10 \cdot \lg 1,07 = 0,65 + 10 \cdot 0,029 = 0,94$$

$$\text{Antilg } 0,94 = 8,71 \text{ кг через 10 лет.}$$

Ответ: прирост массы подстилки составит: $8,71 - 4,5 = 4,21 \text{ кг/м}^2$.

Задача № 51

1. Вычисляем количество (массу) ионов Zn^{2+} в эквивалентах (массу ионов Zn^{2+} следует уменьшить вдвое), поглощенную сорбентом:

$$1. m_1 = \frac{(0,050 - 0,008) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль} (1/2 Zn^{2+}),$$

$$2. m_2 = \frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,1 \text{ ммоль} (1/2 Zn^{2+}),$$

$$3. m_3 = \frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль} (1/2 Zn^{2+}).$$

4. **нет сорбции:** изотерма сорбции вышла на плато.

Всего в 5 порциях содержалось $(4,20 + 2,10 + 1,20) = 7,50$ ммоль $(1/2 Zn^{2+})$, которое и поглотилось катионитом. Отсюда динамическая емкость катионита для ионов цинка составит:

$$k = \frac{7,50}{5} = 1,50 \text{ ммоль/г} (1/2 Zn^{2+}).$$

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

1. $10,9 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$; 2. 0,005 или 0,5%; 3. $0,012 \text{ г Pb}^{2+}/100 \text{ г}$; 4. Fe мигрирует в 2 раза активнее, чем кремний, 5. (см. решение); 6. (см. решение в тексте), 7. 133 и это биогенный элемент; 8. 40 час; 9. $7,92 \text{ г/сут.}$; 10. 13; 11. $78,8 \text{ кг/м}^2$; 12. $20,5 \text{ см/год}$; 13. 12; 14. 50 лет; 15. примерно 1%; 16. примерно 5 лет; 17. 1696 г; 18. 76 г/м^3 ; 19. ≈ 20 ; 20. в 29 раз; 21. $12,2 \text{ см/год}$; 22. $7,65 \text{ см/год}$; 23. $6,6 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}$; 24. у Ca^{2+} — 35, у Zn — 40; 25. $16,2 \text{ г/м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$; 26. $0,26 \text{ кг/м}^2$; 27. (см. решение); 28. $9,5 \text{ т/год}$ на 1 км^2 ; 29. 0,0146 или 1,5%; 30. 25 лет; 31. (см. решение); 32. $105,2 \text{ кг/м}^2$; 33. 0,05; 34. 75 мг Pb^{2+} ; 35. 15 лет; 36. 4; 37. не корректно; 38. 2,63 кг; 39. 0,02 или 2%; 40. 0,6 или 60%. 41. 42658 млрд. т (или 34,7% запаса O_2); 42. $4,47 \text{ кг/м}^2$ за 10 лет; 43. 270,2 сут.; 44. полное время биodeградации установить нельзя; 45. $4,21 \text{ кг/м}^2$ за 10 лет; 46. $1,50 \text{ ммоль/г}$.

Глава 8. Лабораторные физико-химические методы исследований компонентов экосистем (почв, биоты, природных вод)

8.1. Аналитические методы диагностики *агрегатных состояний и форм миграции веществ в ландшафтах*

Специалисты естественнонаучных дисциплин хорошо знают, что химические элементы и вещества мигрируют в ландшафтах в самых различных агрегатных состояниях и формах. Поэтому прежде чем определять химический элемент, например, *в природной воде* проводят фракционирование веществ по агрегатному состоянию и фазам. Рассмотрим кратко этот вопрос.

Возможны *три формы миграции веществ* в ландшафтах со свободной движущейся водой: *во взвешях, в форме истинно-растворимых и коллоидных соединений*. Во *взвешенном состоянии* могут мигрировать различные тонкодисперсные частицы (пылеватые, илистые), первичные, вторичные минералы и органические вещества (детрит, растительные остатки), адсорбированные на минералах гумусовые вещества, а из химических элементов – золото, ванадий, главным образом, в речных и других природных водах, открытых бассейнах.

В почвах широко представлены *ионные формы миграции веществ в виде катионов (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ и др.) и анионов (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- и другие.)*.

Среди веществ, мигрирующих в форме истинных растворов, особое значение имеют *комплексные соединения*, в которых лигандами могут выступать как неорганические, так и органические компоненты. Последние представлены веществами неспецифической и специфической гумусовой природы (И.С. Кауричев, 1965; А.И. Карпухин, 1986; И.М. Яшин, 1993).

Коллоидно-растворимые формы соединений Fe, Al и Si также широко участвуют в водной миграции, особенно в ландшафтах тайги.

Формы миграции веществ тесно связаны с процессами почвообразования. Экологи и почвоведы подробно изучают *формирование профиля солонцовых почв, лессиваж, роль и активное участие органно-минеральных соединений в миграции и трансформации веществ при подзолообразовании*. С ионными формами восходящей миграции водорастворимых солей связано развитие засоленных почв, солонцов и солончаков.

Поскольку нами рассматриваются миграционные формы химических элементов и ряда веществ, целесообразно охарактеризовать *методы их аналитической диагностики* в почвенных растворах, лизиметрических и природных водах. Важная роль отводится их правильному *отбору и транспортировке*. Полиэтиленовые сосуды перед заполнением на полную вместимость ополаскивают природной водой. В бутылки вносят несколько капель антисептика (толуол), а емкости по возможности быстро доставляют в лабораторию.

В.М. Заварзин (1970) предложил следующую схему анализа лизиметрических вод. *Первая стадия* – определение *нестойких компонентов* (как можно скорее) после отбора лизиметрической воды: рН и Eh потенциометрическим методом; кислотность, щелочность, содержание хлора объемным методом; закисное железо с α , α -дипиридиллом после предварительной стабилизации раствора буфером по Казариновой; нитраты дисульфифеноловым методом; аммиак - колориметрически с ре-

активом Неслера; фосфаты - методом Дениже в модификации Цинцадзе; органическое вещество - объемным методом по И.В. Тюрину*¹⁹, в качестве катализатора и для связывания хлора используют AgNO_3 .

Вторая стадия – определение стойких компонентов из сухого и затем прокаленного при 400...500°C остатка. Полученный остаток обрабатывают 1...5%-й HCl . Минеральные примеси отделяют фильтрованием, затем остаток на фильтре обрабатывают щелочью, чтобы перевести кремнекислоту в раствор. Проведение полного анализа по этой схеме требует значительного объема воды (500...2000 мл) и времени.

Рассмотрим кратко особенности методов аналитического определения макро- и микроэлементов, в том числе и ряда тяжелых металлов, приемы фракционирования и диагностики водорастворимых органических веществ в почвах.

Методы аналитической диагностики макро- и микроэлементов в почвах

Методы диагностики макроэлементов. При определении ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} наряду с объемным трилометрическим методом широко используют атомно-абсорбционный. Действие мешающих диагностике Ca^{2+} химических элементов устраняют различными приемами: разбавлением пробы и фотометрированием верхних участков пламени (Лернер и др., 1983); применением буферных добавок в виде солей стронция и иные (Dhir, 1976), натрия (Ward, 1975). Установлено, что введение в пробу, например, спиртов повышает чувствительность атомно-абсорбционного определения кальция и магния.

Для определения железа используют фотоколориметрический сульфосалициловый метод. К.В. Дьяконова (1977) предложила отдельное изучение растворимых и коллоидных форм железа. При содержании железа в водах более 0,5 мг/л его можно определять методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

Для определения водорастворимых форм алюминия Е.М. Ноздрунова (1967) предложила модификацию колориметрического метода с алюминоном и иными индикаторами. Для устранения влияния мешающих элементов и органических лигандов используют растворы лантана и железа (Menzies et al., 1992).

Для определения серы в растворах широко используют объемный метод – титрование раствором BaCl_2 в присутствии нитхромазо. Сера – летучий элемент.

Изучая состав лизиметрических вод почв южной части лесной зоны, И.Н. Скрынникова (1958) использовала микрохимические и электрохимические методы определения алюминия, железа, кремния, кальция нитратов, хлоридов, водорастворимых органических веществ. Щелочно-кислотные равновесия изучали с помощью кривых потенциометрического титрования.

М.А. Бобрицкая (1974) разработала методические указания по определению азота в лизиметрических водах. Общий азот в лизиметрических водах автор предлагает определять по методу И.В. Тюрина, *нитратный азот* – фотоколориметрически дисульфифеноловым методом или по Гриссу с сульфаниловой кислотой. Для определения азота в дренажных водах, в том числе и природных водах с высоким содержанием органического вещества, предложена методика, являющаяся модификацией метода Кьельдаля (Freisen, Miller, Tel, 1976). Метод предусматривает использо-

¹⁹ Метод детально описан в литературе по почвоведению. **Дополнения:** пробы природных вод (аликвоты по 20...40 мл) предварительно выпаривают досуха с 5 мл $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для перевода свободных органических кислот в их гетерополярные соли, которые более устойчивы к температурной деструкции, чем кислоты.

вание перхлората для восстановления нитратного азота до аммиачного, так как при неполном восстановлении азота результаты получаются заниженными.

Для определения в почвенном растворе форм соединений азота (NO_3 , NH_4) используют ионоселективные электроды (Zykina, 1990).

Большие трудности возникают из-за того, что в ряде случаев у аналитика в распоряжении бывает *небольшой объем раствора* и требуется определить многие элементы при низком уровне их содержания. В этом случае для определения, например, *низких концентраций кремния* в лизиметрических водах (меньше 1,0 мг/л) разработан метод электротермического атомно-абсорбционного анализа с графитовой печью. Чтобы устранить влияние поверхности графита на определение кремния, графитовые трубки покрывают карбидом вольфрама.

В ряде случаев при определении того или иного элемента целесообразно проводить *предварительное концентрирование*. Методы подготовки и концентрирования природных вод при последующем спектральном анализе описаны в монографии Н.Г. Зырина и А.И. Обухова (1977). В практике почвенных исследований находят все более широкое использование потенциометрические методы с применением ион - селективных электродов (ИСЭ) для определения *нитратного азота* в лизиметрических водах, *аммиачного азота* в почвенных растворах и промывных водах, *хлора* в природных водах (Dressel, 1977). ИСЭ применены при изучении передвижения элементов питания в почвах (Greatz, Fiskell, Locascio, 1975; Zykina, 1990).

Фосфор в водах может быть определен методом эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой (Sugimal, 1980), предел обнаружения – 0,13 мкг/л. Применение этого метода позволяет проводить многоэлементный автоматизированный анализ природных вод (Larson, 1979). Нужно учесть, что фосфор – летучий элемент.

Для определения доступных форм фосфора в почвенном растворе предложен колориметрический метод. Предварительно органический фосфор переводили в ортофосфаты, которые реагировали с молибдатом в присутствии аскорбиновой кислоты. Комплексные соединения колориметрировали при длине волны 880 нм. Предел обнаружения 0,4 мкг/л (Tel Gaoxia, Evans, 1994).

Определение микроэлементов и тяжелых металлов в почвах

При определении микроэлементов во многих случаях проводят предварительное их концентрирование из природных вод. *Методы концентрирования* весьма разнообразны. Часто применяют *экстракционные* методы, характеризующиеся экспрессностью, простотой исполнения, позволяющие достичь абсолютных пределов обнаружения 10^{-10} ... 10^{-13} г (Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин, 1982). Экстракцию удобно сочетать с последующим спектральным определением элементов.

В качестве *экстракционных реагентов* широко применяют *дитиокарбамат*, *дитизон*, *8-оксихинолин*. Спектрохимическое групповое определение микроэлементов в водах (до 13...15 элементов) основано на предварительном концентрировании экстракцией при pH~5 оксином в хлороформе и водным раствором карбамата (В.Я. Еременко, 1969; В.С. Аржанова, 1983). Среди эффективных реагентов применяют смесь хелатообразующих веществ. В работе (Yu, Lo et al., 1982) использована смесь ПДКА²⁰ – ДЭДТК в хлороформе для экстракции из природных вод ряда ионов тяжелых металлов.

²⁰ Пироллидиндитиокарбаминам аммония.

Более простым приемом является концентрирование химических элементов на *целевых (чистых) сорбентах*. В *сорбционных лизиметрах Кауричева - Яшина* концентрирование осуществляется в течение длительного периода опыта (сезон, год). В лаборатории сорбированные вещества элюируются из сорбентов небольшим объемом вытеснителя. После чего в элюатах изучают состав и свойства мигрантов соответствующими методами. Среди сорбентов применяют: ионообменные смолы - катионит КУ-2 в H^+ форме для сорбции простых и сложных катионов металлов (Fe, Al, Ca) и анионит АВ-17 в OH^- форме для сорбции анионов сильных минеральных кислот, а также анионных форм металлов (Fe, Al, Ca), активированный уголь и другие поглотители (И.М. Яшин с соавт., 1996).

При анализе *природных вод используется концентрирование* микроэлементов *соосаждением* на неорганических, смешанных и органических сорбентах. Среди минеральных соосаждителей наиболее употребительны оксиды, гидроксиды, сульфаты металлов. *Негативным моментом* применения минеральных *соосаждителей* является необходимость отделения определяемых микроэлементов от элемента-носителя. Для определения меди и свинца в природных водах разработан ионометрический метод. Метод использован для изучения форм миграции элементов.

Методы исследования компонентного состава органических веществ природных вод и почвенных растворов

Об общем содержании водорастворимых органических веществ в природных водах судят *по величине окисляемости*, определяемой или перманганатным методом Кубеля-Тиманна (показатель ХПК), или бихроматным методом Тюрина (показатель БПК). Величины перманганатной и бихроматной окисляемости не соответствуют полному содержанию углерода водорастворимых органических веществ. Перманганатная окисляемость составляет примерно 50%, а бихроматная 75...95% от общего содержания $C_{орг}$ в воде. Некорректно определять $C_{орг}$ прямо в воде.

ВОВ природных вод исследовали И.С. Кауричев, 1965; А.Д. Фокин с соавт., 1973; М.В. Новицкий, 1968, 1973; Г.М. Варшал, 1973; И.М. Яшин, 1993 и др. Изучение состава, свойств и масштаба миграции ВОВ в почвах и ландшафтах подзон южной, средней и северной тайги ЕТС выполнены И.М. Яшиным (1974, 1993, 2012, 2013). В работах автора использованы *методы сорбционных лизиметров, радиоактивных индикаторов, колоночной адсорбционной, ионообменной, бумажной распределительной и гель-хроматографии*. Для диагностики в нативных условиях состава ВОВ, выделения из них индивидуальной и специфической групп органических соединений И.М. Яшиным была применена известная аналитическая схема W. Forsyth (1947) фракционирования ВОВ на активированном угле. После серии специальных опытов по сорбции-десорбции на различных сорбентах эта схема была модифицирована (И.М. Яшин, 1972, 1993). Высокозолевый уголь заменен на низкозолевый «карболен», были изъяты аналитические операции с использованием сильных минеральных реагентов – минеральных кислот и щелочей, а также диализ.

М.В. Новицкий, в частности, изучал состав *низкомолекулярных компонентов* ВОВ в лизиметрических водах дерново-подзолистых почв. Для определения низкомолекулярных органических кислот и их солей использованы различные варианты хроматографического метода, метод потенциометрического титрования и «показатель буферности» (И.С. Кауричев, Е.М. Ноздрунова, 1962). Согласно этим данным кислые продукты, оттитровывающиеся до pH 6,5, можно отнести к низкомо-

лекулярным органическим кислотам, а соединения, оттитровывающиеся при рН 6,5..10,0, – к соединениям типа *таннидов* (полифенолы и продукт их гидролиза).

При изучении форм химических элементов в *поверхностных природных водах* широко используют *гель-хроматографию*, позволяющую разделить вещества по их молекулярным массам. В качестве гелей применяют агар-агар, крахмал, полиакриламид, декстран. Наиболее информативные результаты получаются при использовании сефадексов – гелей декстрана. Они представляют собой гидрофильные полисахаридные цепи, поперечно связанные («сшитые») друг с другом и образующие трехмерную макромолекулярную структуру (Flodin, 1962). Техника работы с сефадексами описана в ряде публикаций: Г. Детерман, 1970; А.И. Карпухин, 1984. обстоятельная теоретическая и практическая характеристика метода гель-хроматографии и применение ее в почвоведении изложена в работах А.И. Карпухина (1984, 1988).

Заслуживают рассмотрения методы исследования водорастворимых органических веществ, разработанные Г.М. Варшал с сотрудниками (1975,1996). Авторы исходят из того, что содержание ВОВ обуславливает качество воды. Кроме того, комплексообразование с ВОВ является одним из решающих факторов, *определяющих состояние, формы миграции и возможность аналитического определения* элементов в природных водах. Большую часть ВОВ природных вод (до 80%) составляют фульвокислоты (ФК). Как правило, ФК в *речных водах тайги* содержится на порядок больше, чем гуминовых кислот, и на несколько порядков больше по сравнению с содержанием минеральных компонентов.

Одной из главных *методологических проблем аналитической химии* является вопрос о том, какие вещества следует считать *истинно растворенными*. Авторы полагают, что растворенными следует считать вещества, которые остаются в растворе после фильтрации *через мембранный ультрафильтр* с диаметром пор 350...400 нм. Природную воду рекомендуется фильтровать через этот ультрафильтр и концентрировать солевой остаток, используя метод вымораживания, предложенный А.В. Фотиевым (1964, 1965, 1966, 1968). Автор нашел оптимальные условия концентрирования *вымораживанием*, обеспечивающие сохранение в растворе в нативной форме всех растворенных органических веществ.

Таким образом, отмеченные выше физико-химические методы позволяют *решать ряд вопросов*, связанных с эколого-геохимической оценкой ландшафта: *во-первых*, количественно диагностировать химический состав, структуру и свойства веществ в экосистемах и ландшафтах; *во-вторых*, определять уровень и специфику техногенного загрязнения компонентов экосистем экотоксикантами и возможные формы их водной миграции, и, *в-третьих*, определить *движущие силы миграции*, в частности, ВОВ.

Результаты, полученные с помощью физико-химических методов, следует дополнить сведениями об изучаемом объекте – ландшафте. Нужно учесть и многообразные макро-, мезо- и микропроцессы, определяющие своеобразие функционирования²¹ экосистем, а также трансформационные и миграционные потоки веществ. Поправить и уточнить отмеченные недостатки помогают приемы экспериментального и математического моделирования.

Рассмотрим особенности физико-химических методов в почвенно-экологических исследованиях.

²¹ В 1979 г. А.Г. Исаченко предложил определение термина «функционирование ландшафта» как совокупность процессов обмена и преобразования веществ и энергии в элементарных ПТК.

8.2. Физико-химические (инструментальные) методы в экологических исследованиях

Для количественной диагностики химических элементов, попадающих в агроландшафты вследствие различных процессов трансформации и миграции, используют физико-химические методы анализа. Широко применяют 4 группы методов: 1. спектральные (и иные оптические),

2. электрохимические,
3. хроматографические,
4. термические методы.

Все они имеют общее название – *инструментальные методы анализа*.

Реализация любого физико-химического метода анализа включает *ряд стадий*: 1) отбор пробы (воды, почвы, растительности и т.д.); 2) консервация пробы и ее транспортировка (в образцы воды добавляют антисептик; образцы почвы и растений высушивают до воздушно-сухого состояния и упаковывают в специальные мешочки; 3) хранение проб и их подготовка к анализу: например, проводят мокрое или сухое озоление растительных образцов; получают необходимые элюаты из проб почвы (щелочные, кислотные), концентрируют изучаемые вещества или на твердом сорбенте, или путем вымораживания, соосаждения и выпаривания. Любая такая процедура *может вызвать непредвиденные артефакты*, поэтому здесь необходим «внутренний стандарт»; 4) измерение контролируемого параметра лучше проводить *параллельно с эталонными образцами*, чтобы получить калибровочные графики. При использовании приборов происходит *направленное (энергетическое или вещественное) воздействие на вещества пробы*; 5) оценка результатов измерений (*рассчитываются случайные и систематические ошибки*).

Если полученные результаты близки к истинным значениям (например, стандартам), то они считаются правильными. Близкие значения концентраций изучаемого химического соединения в параллельных опытах позволяют констатировать, что такие результаты являются *воспроизводимыми*. На основе полученных данных судят об эко-геохимическом (и ином) состоянии объекта: При этом важно помнить, что во всех вышеуказанных стадиях наиболее ответственной при исследовании экосистем является *грамотный отбор проб образцов*. Помощь здесь может оказать качественная картографическая основа. Ошибки, допущенные на этапе отбора проб, уже нельзя исправить в дальнейшем (необходимо будет повторить экологическое картирование на тех участках, где отмечены неожиданные флуктуации экотоксикантов).

Охарактеризуем кратко некоторые виды физико-химического анализа.

Эмиссионный спектральный анализ наиболее распространен. С помощью пламенной фотометрии определяют в основном щелочные и щелочноземельные элементы. Из токсичных металлов чаще всего диагностируют Rb, Cs и Sr. Недостатками метода являются большая зависимость показаний прибора от температуры пламени и существенное наложение соседних линий спектра.

При большом содержании химических элементов (более 1%) спектральный анализ уступает по точности другим методам. При расчетах невозможно

учесть влияние на результат анализа общего химического состава проб и формы нахождения в агроэкосистемах изучаемого элемента.

Принцип метода основан на введении в зону пламени или дугового электрического разряда анализируемой пробы. Последнюю можно помещать в канал угольного электрода, наносить на поверхность подвижного электрода или вводить в искровой разряд воздушной струей. Легколетучие химические элементы определяют, вводя пробу с воздушной струей. Эмиссионный анализ не требует сложных подготовительных операций с пробами, отличается простотой выполнения и высокой производительностью. Метод характеризуется высокой чувствительностью – $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$ (до $10^{-5} \%$). Погрешность 1...3%.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ в экологических и почвенно-агрохимических исследованиях стал применяться сравнительно недавно. В 1955 г. его предложил Уолци. Особая ценность метода заключается в том, что из одного раствора (после разложения образца почвы, породы, растительной пробы) можно определить примерно 70 химических элементов. Широко используют для десорбции Zn, Cu, Pb, Cd, Ca из образцов почв водный раствор 1 н. HNO_3 , который элюирует 70...90% (от общего количества) ионов тяжелых металлов, находящихся в обменно-поглощенных и иных формах. *Принцип метода* состоит в том, что образец переводят тем или иным способом в раствор, аликвотную часть которого помещают в камеру атомно-абсорбционного спектрофотометра, где раствор диспергируется и испаряется с помощью пламени. Температура пламени достаточно высока, чтобы перевести большую часть раствора в атомарное состояние ($t \sim 2000^\circ\text{C}$). Пар в камере освещается источником света (обычно специальной лампой с катодом того элемента, который и определяют в опыте). По измеренной энергии, дошедшей до детектора, количественно устанавливают содержание конкретного элемента.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии относится к методам диагностики «следовых» масс элементов в агроэкосистемах: в растениях, мобильных формах гумуса, продуктах питания, природных водах. *К недостаткам метода* можно отнести необходимость растворения пробы (что делает анализ более продолжительным, возрастает вероятность ошибок), а также невозможность диагностики таких элементов, как углерод, фосфор, галогены и др., спектры (точнее резонансные линии) которых лежат в области ультрафиолетового излучения. Существенным недостатком метода является невозможность одновременного определения нескольких элементов.

Инфракрасная спектроскопия позволяет решать следующие основные вопросы: 1. исследование строения соединений, т.е. диагностика различных функциональных групп и даже фрагментов молекул, 2. установление идентичности соединений, 3. контроль за ходом химических реакций, 4. изучение внутримолекулярных или межмолекулярных взаимодействий.

Исследования показывают, что в спектрах органических веществ имеется некоторое число общих или мало отличающихся частот $3700 \dots 600 \text{ см}^{-1}$. По-

добные частоты, появляющиеся в спектре при наличии в соединении конкретных функциональных групп (независимо от того, каким молекулам они принадлежат), получили название характеристических. К ним относятся, например валентные колебания связи C–H, C=O, C=C, O–H, колебания групп -NH₂, -COO⁻. ИК-спектры можно получить для любого агрегатного состояния веществ.

Более подробно эти вопросы излагаются в специальных пособиях.

Ультрафиолетовая спектроскопия и спектроскопия в видимой области позволяет определить: 1. строение молекул веществ и наличие в них определенных функциональных групп, имеющих обычно кратные связи, – хромофоров (они вызывают поглощение в области от 200 до 1000 нм; это C=C, C=O, N=2, N=O, N=N, S=O, SO₂, NO₂, P=O и др. 2. концентрацию вещества на основании закона Бера, который отражает связь между поглощающей способностью слоя вещества d и его концентрацией C в растворе

$$J = J_0 \exp(-\varepsilon \cdot C \cdot d); D = -\lg \frac{J_0}{J} \quad \varepsilon \cdot C \cdot d; \quad \varepsilon \quad (1)$$

$$= \frac{D}{Cd} = \frac{l}{\text{моль} \cdot \text{см}}, \quad (2)$$

где C – концентрация; ε – коэффициент поглощения;

J – интенсивность падающего излучения; 2,303 – модуль перехода от \ln к \lg ; D – оптическая плотность.

Методы кондуктометрии (анализы веществ по электрической проводимости растворов) в различных растворителях давно привлекали внимание специалистов-аналитиков. В настоящее время кондуктометрические измерения не утратили своей актуальности. Известно, что электрическая проводимость с увеличением концентрации растворов возрастает из-за увеличения числа ионов при диссоциации молекул. В концентрированных растворах возрастают силы межмолекулярного взаимодействия, которые благоприятствуют формированию ассоциатов и ионных пар, увеличивается вязкость раствора, а удельная электрическая проводимость снижается. При кондуктометрическом титровании можно изучать ряд процессов и реакций: *кислотно-основного взаимодействия, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления*. Важное практическое значение имеет кондуктометрическое титрование катионов (допустим, Fe³⁺) раствором ЭДТА. Эта реакция на 1-м этапе сопровождается выделением протонов (H⁺), однако затем – после точки эквивалентности – электрическая проводимость снижается, поскольку водородные ионы связываются анионным комплексом: отрицательный заряд уменьшается и может стать нулевым или временно даже положительным (А.И. Карпужин, И.М. Яшин, В.А., Черников, 1990). *Практическое использование* методов измерения электрической проводимости весьма эффективно при контроле качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в медицине и фармакологии, в технике водоочистки и оценить загрязнения сточных и природных вод – грунтовых, болотных, артезианских, речных. Кондуктометрия используется при контроле качества молока, различных напитков, пищевых

продуктов и добавок к ним. Успешно применяется для количественного определения катионов и анионов в растворах: нитратом серебра титруют Cl^- , Br^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и другие анионы; хлоридом бария с добавлением спирта диагностируют анионы хромата, карбоната, оксалата, цитрата и других; титрованием ЭДТА определяют Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т.д.

Кондуктометрические методы отличаются экспрессивностью (быстротой) анализа, простотой и доступностью измерительной аппаратуры, удобством работы и достаточной точностью (погрешность 1...2%), а при термостатировании изучаемых растворов точность метода заметно возрастает.

Потенциометрия основана на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. *Применение:* потенциометрические методы имеют важное значение при диагностике pH растворов, концентрации (активности) других ионов с помощью ионоселективных электродов (ионометрия). В настоящее время имеются электроды на ионы Cu^{2+} , Ag^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , S^{2-} , NO_3^- , которые используются при локальном мониторинге объектов экосистем и ландшафтов. С помощью кальциевого ионоселективного электрода, например, определяют жесткость воды и его наличие в почвенных растворах; электрод с Ca^{2+} функцией используют в клинической медицине, поскольку с ионами кальция в организме человека связаны функция ферментов и нервная деятельность. Электрод с NO_3^- функцией применяют для оценки количества нитратов в кормах, продуктах питания. Основным достоинством метода является его высокая точность, чувствительность и возможность проводить опыты с разбавленными растворами веществ для изучения комплексообразования, оценки силы кислот, осаждения и окислительно-восстановительных реакций. Использование ионоселективных электродов в нативных почвах (in situ) связано с артефактами, в частности с суспензионным эффектом (В.И. Савич и др., 1997).

Нефелометрический метод используют при анализе коллоидных гидрозолей, суспензий, эмульсий, различных взвесей (почвенных, донных отложений) и иных гетерогенных (мутных) сред. Интенсивность пучка света, проходящего через подобную систему, заметно уменьшается за счет светорассеивания. Частицы, размеры которых больше длины волны падающего света, активно его рассеивают. Таким образом диагностируют коллоидные системы (конус Тиндаля). Интенсивность рассеивания света подчиняется закону Рэлея.

Фотоэлектроколориметрический метод основан на способности многих элементов, находящихся в специальной вытяжке, поглощать или рассеивать свет определенной длины волны. Светопоглощение количественно связано с концентрацией металла, этот эффект и используется для его определения. Метод отличается простотой и компактностью оборудования при регистрации фототоков. Недостаток метода – в невозможности одновременного определения группы элементов.

Хроматографический метод анализа разработал русский ботаник М.С. Цвет в 1903 г. При пропускании экстракта из зеленых листьев растений через колонку, заполненную тонкодисперсным порошком кальцита, и промывании

петролейным эфиром он получил ряд параллельных окрашенных зон, что свидетельствовало о наличии в исходном экстракте нескольких веществ. Этот метод М.С. Цвет назвал хроматографией (от греч. хроматос – цвет). Основу хроматографии составляет сорбция веществ в динамических условиях аналитического опыта. В простейшем виде она реализуется в лабораторном эксперименте путем инфильтрации изучаемого природного раствора (пигментов листьев растений, болотных вод, водных вытяжек из лесных подстилок, дождевых и талых вод) через хроматографическую колонку со слоем целевого (чистого) сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов той или иной смеси при вертикальном нисходящем перемещении раствора происходит их разделение по длине слоя сорбента за счет многократного повторения элементарных актов сорбции-десорбции и различной сорбируемости компонентов смеси.

В ландшафтах сорбция реализуется как самопроизвольный процесс концентрирования (сгущения) молекул, ионов и ассоциатов молекул (например, гумусовых веществ) на поверхности раздела фаз гетерогенных систем – почвы, донных илов.

Сорбция делится на физическую и химическую. Первый тип характеризуется слабыми межмолекулярными силами взаимодействия. Подобные реакции на поверхности сорбента обратимы, быстро достигают стационарного состояния и существенно не изменяют структуры химических соединений. Здесь применимо уравнение сорбции, предложенное Ир. Лэнгмюром (1916). При хемосорбции наблюдается химическое взаимодействие между сорбатом и сорбентом. При этом молекулы сорбата на поверхности поглотителя теряют свою индивидуальную структуру и свойства. Вытеснить поглощенные вещества при такой сорбции в полной мере не удастся. Полное изучение процесса сорбции конкретного вещества на конкретном сорбенте включает 3 стадии: кинетику, статику и динамику. С помощью кинетики устанавливают время (ч, сут) в течение которого устанавливается сорбционное равновесие. Можно также по специальному уравнению Бойда оценить вклад диффузии, разложив кинетическую кривую на составляющие.

Статика сорбции позволяет установить зависимость массы поглощенного вещества от его равновесной концентрации в растворе (при $t^0 = \text{const}$), т.е. получить изотерму сорбции (Генри, Фрейндлиха, Лэнгмюра, БЭТ) и затем проверить ее приложимость в линейном виде к тому или иному математическому выражению. В частности, изотерма сорбции фульвокислот генетическими горизонтами подзолистых почв удовлетворительно описывается с помощью уравнения Фрейндлиха:

$$X = K \cdot C_p^{1/n}, \quad (3)$$

где X – количество молей вещества, сорбированное единицей массы сорбента, моль/г; C_p – равновесная концентрация вещества, моль/л; K и $1/n$ – эмпирические константы, не имеющие физического смысла.

Чтобы определить константы уравнения Фрейндлиха K и $1/n$, необходимо его прологарифмировать, привести к линейному виду:

$$\lg X = \lg K + 1/n \lg C_p. \quad (4)$$

Здесь параметр $1/n$, равный $\operatorname{tg} \alpha$, характеризует степень отклонения кривой изотермы сорбции от ее линейного вида. Константа K означает сорбируемость, например, фульвокислот химическими соединениями образца гор. A_{2g} подзолистой почвы. Она равна участку OA на ординате, которую отсекает прямая. Искомая зависимость в рассматриваемом примере выражается уравнением:

$$X = 1,20 \cdot C^{0,32}. \quad (5)$$

Подобное уравнение приемлемо в области средних концентраций.

Сложные природные смеси веществ нередко сорбируются по типу полимолекулярной сорбции, как это было отмечено в отношении водных растворов фульвокислот при их сорбции (в статике), порошком $CaCO_3$ (И.М. Яшин, 1974, 1993).

Динамика сорбции помогает установить емкость сорбента до проскока изучаемого вещества и полную динамическую емкость поглотителя (ПОВ), что очень важно при расчетах загрузки сорбентов в колонну, например, при очистке природных вод от загрязняющих веществ. Другим примером может быть ориентировочный расчет массы сорбента для сорбционных лизиметров (И.С. Кауричев, И.М. Яшин, 1972).

Большой вклад в разработку основ хроматографии и практику сорбционных технологий внесли ученые Тимирязевской академии: Е.Н. Гапон, В.В. Рачинский, А.А. Лурье, А.Д. Фокин, И.С. Кауричев, И.М. Яшин и другие.

Основными узлами приборов для хроматографического анализа являются: дозатор (система ввода пробы), хроматографическая колонка и детектор.

Химические методы анализа позволяют проводить широкий спектр аналитических исследований (В.И. Посыпайко и др., 1989). Они используются также в фотометрии для получения окрашенных соединений при определении неорганических ионов. При этом лигандами могут быть как органические соединения, так и неорганические анионы. Например, ионы тиоционата SCN^- используют при фотометрической диагностике Fe, Co, Mo, W, Bi, пероксид водорода – при определении Se, V, Ti, аммиак – при определении Cu.

Специальные органические реактивы используются для фотометрического определения неорганических ионов: Al^{3+} с алюминоном, Ba^{2+} с хлорфосфоновой кислотой, Bi^{3+} с дитизоном и тиомочевинной, Cd^{2+} с дитизоном, Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой, Co^{2+} с 1-нитрозо-2-нафтаолом, Cu^{2+} с фенантролином, Hg^{2+} с дитизоном, Pb^{2+} с сульфарсазеном, Cr^{3+} с ЭДТА. Необходимо обращать внимание на pH, t° , концентрацию раствора, растворитель (полярный или неполярный) и способ приготовления растворов (качество химических реактивов).

Концентрацию веществ в инструментальном анализе определяют методами калибровочного графика, сравнения (метод стандарта) и добавок. *Метод стандарта* используется, когда на графике линия зависимости «состав-свойства» имеет прямолинейный характер и проходит через начало координат. На приборе измеряют параметры свойств стандартного и анализируемого растворов веществ. При этом отношение концентраций стандартного и изучаемого растворов равно отношению их параметров: $C_s/C_x = f_s/f_x$.

Пример. Стандартный раствор вещества с концентрацией C_s , равной 3%, имел поглощение A_s , равное 0,61. Поглощение анализируемого раствора A_x равно 0,49. Используя метод сравнения, находим: $C_s/C_x = A_s/A_x$, откуда: $C_x = C_s \cdot A_x/A_s = 3 \cdot 0,49/0,61 = 2,41\%$.

Физико-химические методы характеризуются различными чувствительностью, селективностью и воспроизводимостью. Чувствительность определяется интенсивностью измеряемого свойства и чувствительностью детекторов сигнала в приборе. Высокую интенсивность, исходя из природы вещества, может иметь поглощение света растворами, линии в эмиссионном спектре элементов, флюоресценция. Можно привести ряд чувствительности некоторых инструментальных методов (по пределу обнаружения, г): фотометрия ($1 \cdot 10^{-6}$) < полярография ($1 \cdot 10^{-8}$) < флюориметрия, эмиссионный спектральный анализ, атомно-абсорбционный спектральный анализ < газовая хроматография < кинетический анализ ($1 \cdot 10^{-10}$) < масс-спектрометрия ($1 \cdot 10^{-12}$) < радиометрический анализ ($1 \cdot 10^{-15}$).

Высокочувствительные методы применяют при анализе микрокомпонентов смесей веществ, продуктов их разрушения и примесей. Особенно широко они применяются при изучении биологических и экологических объектов в фармакологии, в арбитражном анализе, медицине, диагностике экотоксикантов.

Важным преимуществом многих инструментальных методов является их высокая избирательность – *селективность*. Например, по линиям эмиссионного спектра обнаруживают и диагностируют практически все элементы при совместном присутствии. *Правильность инструментальных методов* анализа зависит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и связано с ним определенными закономерностями. Зависимость «состав-свойства» требуется установить экспериментально. Для этого предварительно калибруют приборы с помощью стандартных растворов (образцов). *Стандартными образцами* называют вещества или материалы, имеющие постоянные состав и свойства. Так, в потенциометрии применяют стандартные *буферные растворы* с постоянной величиной рН, а с их помощью калибруют рН-метры (ионометры). В спектрофотометрии по стандартам веществ составляют калибровочный график, используемый затем для интерпретации результатов измерений. На *воспроизводимость инструментальных методов* кроме общих факторов (точность взвешивания образцов, отмеривания объемов реагентов стандартным пробирочником) влияет стабильность работы приборов, зависящая от устойчивости напряжения, силы тока и внешних электромагнитных помех. Для получения точных результатов на приборе производят 3...5 изме-

рений, а полученные данные обрабатывают методом вариационной статистики для однородной выборки. Учитывают возникающие ошибки.

Ошибки химического анализа бывают случайными и систематическими. Последние возникают постоянно из-за неточности аппаратуры, мерной посуды. Их можно устранить проверкой и калибровкой аппаратуры и посуды, используя стандартные образцы и вещества. Случайные ошибки возникают вследствие непредвиденных причин. Ошибки делятся также на *абсолютные* и *относительные*. Первые выражают в абсолютных величинах, вторые – в процентах. Например, если абсолютная ошибка определения в почве 0,203 г оксида кальция составила 0,003 г, то относительная ошибка $x = 0,003 \cdot 100 / 0,203 = 1,47\%$. Это небольшая погрешность.

Химические ошибки могут возникать вследствие неполноты протекания химических реакций. Чаще всего возникают индикаторные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и другие типы ошибок. Грубые ошибки (промахи) нередко связаны с некорректной методикой эксперимента.

Математическая обработка результатов химических анализов (для однородной выборки) на первом этапе предусматривает оценку типа распределения (нормальное, логнормальное, Вейбулла). Если кривая плотности *нормального* распределения симметрична, т.е. подчиняется нормальному закону распределения случайных величин Гаусса, то можно использовать известную формулу: $\bar{x} = \Sigma x / n$, где \bar{x} – среднее; n – число измерений; x_1 – значение отдельного измерения. Важными характеристиками среднего значения \bar{x} являются дисперсия $\delta^2 = \Sigma (x_1 - \bar{x})^2 / n - 1$ и коэффициент вариации $V = \sigma / \bar{x} \cdot 100$. *Дисперсия* отражает однородность изменений. Однако при наличии в той или иной природной системе (почве, водах) органических лигандов и ионов переходных металлов возможно периодическое изменение концентраций, например ионов тяжелых металлов, и дисперсия признака может *стать явно неоднородной*. Поэтому только математическая диагностика случайных ошибок на основе вариационной статистики в экологии и почвоведении уже недостаточна. Для проведения опытов с заданной точностью ($\Delta = \sigma / \bar{x}$, σ_0 – среднеарифметическое значение среднеквадратичного отклонения σ равно $\sigma_0 = \sigma / \sqrt{n}$) и достоверностью следует знать некое минимальное число измерений

$$N_{\min} = \sigma^2 \cdot t^2 / \sigma_0^2 = K_B^2 \cdot t^2 / \Delta^2, \quad (6)$$

где K_B – коэффициент вариации, устанавливается в рекогносцировочных опытах; Δ – точность, задается наблюдателем, но не должна быть выше, чем у прибора, например, 3%; t – критерий Стьюдента, берется из таблиц – при 0,95, $n = 5$, $t = 2,77$. Тогда $N_{\min} = 15^2 \cdot 2,77^2 / 7^2 = 39$. Отсюда следует: чем переменнее значение признака, тем больше число лабораторных изменений предстоит совершить.

В статистике есть *один из приемов оценки грубых ошибок* аналитических измерений, которые стабильны в химическом опыте. Это так называемое «*правило трех сигм*» (3σ). По мнению авторов этой методики, разброс случайных

величин от их среднего значения \bar{x} не должен превышать $x_{max} = \bar{x} \pm 3\sigma$. Для статических лабораторных опытов, в которых не изменяются масса и энергия веществ, подобная методика оценки ошибок измерений приемлема. Для нативных экосистем и их компонентов, где непрерывно изменяется масса и энергия веществ, рассматриваемый *подход некорректен из-за неоднородности выборки*. Проиллюстрируем это на примере изучения выноса ВОВ из гор. A_0 – лесной экосистемы. Вследствие заметной дифференциации в пространстве и времени запасов лесной подстилки вынос ВОВ существенно различается в разных точках пространства. Реальные значения выноса, полученные методом сорбционных лизиметров, например, для биогеоценоза подзоны южной тайги составляют: 48; 32; 71; 29 и 80 г/м². Тогда $\bar{x} = 52$ г/м²·год⁻¹, а среднеквадратичное отклонение $\sigma = 22,9$ г/м²·год⁻¹. Полная запись величины выноса ВОВ из гор. A_0 составит $x = \bar{x} \pm \sigma = 52 \pm 22,9$ г/м²·год⁻¹. С математической точки зрения для статичных систем значения 80 и 71 нужно было бы признать как грубые промахи. С экологической позиции любые величины интересны и требуют индивидуального осмысления. И значения 80 и 71 г/м²·год⁻¹, это вполне очевидно, следует оставить, поскольку они отражают генетические черты функционирования фитоценозов с разными мощностями и запасами лесной подстилки. Более рационально вынос ВОВ в данной точке пространства следует представить в виде:

$$x = (m_{max} - m_{min}): \bar{x} = (80 - 29): 52 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}. \quad (7)$$

Экспериментальные данные *следует оценить по уровню их достоверности. Проиллюстрируем это примером.*

Допустим, в 1-м варианте полевого опыта масштаб выноса $C_{орг}$ ВОВ из гор. A_0 в еловом лесу Подмоскovie составил $m_1 = 20(\bar{x}) \pm 0,5(\sigma)$; во втором – $m_2 = 23 \pm 0,6$. *Прирост масштаба²² миграции равен 15%*. Он относительно мал и его следует уточнить на основе достоверности по условию $\bar{x}/\sigma \geq 3$. В данном случае проверяется значимость разницы величин $m_1 - m_2 = 3$. Ошибка (средняя) полевого измерения выноса ВОВ

$$\sigma_o = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = \sqrt{0,5^2 + 0,6^2} = 0,78 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}^{-1}. \quad (8)$$

Поэтому $(m_1 - m_2)/\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = 3,0/0,78 = 3,85 > 3$. Следовательно, выявленный прирост масштаба выноса $C_{орг}$ ВОВ в близлежащем слое A_0 однородного фитоценоза является достоверным. Эти положения обязательно нужно учесть на этапе оформления и обобщения экспериментальных данных. В табл. 3 приводится сравнительная оценка лабораторных методов анализа по классам точности. Агроэкологи должны знать особенности указанных методов и их применение к разным природным объектам. Так, методы с наибольшей точ-

²² Для однородной выборки; например для расчета природной и аналитической дисперсии признака в индивидуальном (не смешанном образце) в вертикальной или горизонтальной координатах почвенного покрова.

ностью (и самые дорогостоящие) используются при арбитражных исследованиях.

Наиболее правильным приемом установления и контроля точности аналитических методов является анализ стандартных образцов. Важное место отводится также систематическому тестированию приборов и оборудования в эколого-химических лабораториях, а также их обновлению через каждые 5-7 лет.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные группы лабораторных методов анализа природных объектов.
2. Назовите основные физико-химические методы анализа, их принцип и применение.
3. Какие аналитические приемы используются для выделения из природных вод взвесей, коллоидов и ионно-молекулярных форм веществ?
4. Какие аналитические методы можно использовать для определения в ландшафтах тяжелых металлов?
5. Для каких целей применяется ИК-спектроскопия?
6. Назовите методы определения доступных форм фосфора, калия и азота в агроландшафтах.
7. Какими методами можно определить содержание в почве органического углерода?
8. Какой из методов анализа следует использовать, если концентрация, например, ионов марганца и железа в рекогносцировочном опыте составила 1,1%?
9. Что такое метод стандарта? Для чего используются стандартные образцы?
10. Что такое метод калибровочного графика?
11. Для каких целей и как проводится концентрирование веществ из природных вод?
12. Назовите принцип метода хроматографического анализа.
13. Перечислите основные виды хроматографии.
14. Что такое метод сорбционных лизиметров? Кратко охарактеризуйте его сущность и применение.
15. Какие методы используются при диагностике следовых количеств тяжелых металлов в природных водах и почвах?
16. Какими методами можно определить концентрацию ионов кальция и магния в почвенных растворах?
17. Почему проводится предварительное фракционирование веществ природных вод по их агрегатному состоянию и формам миграции?
18. Какой сорбент используется в аналитической схеме фракционирования ВОВ по W. Forsyth и И.М. Яшину?
19. Назовите особенности применения высоко-, - и низкочольного активированного угля при фракционировании ВОВ.

20. Для каких целей используется ионометрия?
21. Укажите принцип метода нефелометрии и область его применения.
22. На чем основан атомно-абсорбционный метод анализа?
23. Какой метод следует использовать *при арбитражном анализе* объекта: низко- или высокочувствительный? Почему?
24. При экологическом картографировании почв агроландшафтов следует использовать экспресс-методы анализа, высокоточные или традиционные?
25. Назовите принцип метода ИК-спектрометрии и область его применения.
26. Какими параметрами можно охарактеризовать среднее значение признака?
27. Что такое точность метода? Как определить погрешность и достоверность среднего?
28. Какие аналитические методы являются наиболее точными?
29. Что такое «правило трех сигм»?

8.3. Моделирование почвенно-экологических процессов в экосистемах

В почвоведении и экологии весьма продуктивной формой выражения теоретических представлений выступают модели, а одним из перспективных методов является *метод моделирования*. Процесс создания (построения) модели называется *моделированием*. Так, идеальное моделирование носит теоретический характер, а результаты имеют в основном познавательное значение. Стратегия моделирования состоит в попытке путем упрощения получить некую модель (образ оригинала), свойства и поведение которой можно эффективно исследовать различными приемами. Модель должна оставаться сходной с оригиналом, а результаты изысканий можно применить к оригиналу.

В зависимости от оригинала (экосистемы) и задач ее исследования используют следующие модели: *реальные (натурные, аналоговые)*, *идеальные (знаковые)*, *концептуальные (вербальные, графические)* и *математические* (имитационные, аналитические, дискретные – непрерывные, детерминированные – стохастические, точные – пространственные, статические – динамические (В.Д. Федоров, Т.Г. Гильманов., 1980). *Недостатки метода математического моделирования* связаны в основном с ограниченностью базы знаний при построении и интерпретации результатов моделирования. При этом не всегда удается отличить ошибки измерений (осреднения) от ошибок, обусловленных модельными закономерностями. Если модель недостаточно адекватно описывает те или иные процессы в экосистеме, то она подлежит улучшению или замене. *Критерием адекватности служит натурный эксперимент*. Он и определяет, когда закончится процесс улучшения модели. По типу реализации модели могут быть *реальными и знаковыми*. *первые в малом масштабе отражают существенные черты оригинала. Например, аквариум отражает известные особенности водных экосистем, лизиметр с*

почвой (или с сорбентами) также являются моделью некоторого почвенного индивидуума (педона) как подсистемы биогеоценоза.

В отличие от реальной, знаковая модель с помощью знаков (символов) позволяет условно описать систему – оригинал. Здесь выделяют *концептуальные и математические* модели. Концептуальная модель позволяет охарактеризовать природный процесс, явление (или всю экосистему) с помощью научных доказательств, сопровождаемых таблицами, графиками. Например, подобной моделью может служить *экологическая концепция гумусообразования* (И.М. Яшин, И.С. Кауричев, В.А. Черников, 1996).

8.3.1. Экспериментальное моделирование

Получение фактической информации в специально организованных лабораторных опытах, направленных на изучение тех или иных процессов и явлений, называется *экспериментальным моделированием*. К нему относятся: исследование процесса оглеения почв; формирование групп ВОВ, мобилизующихся в раствор из растительных остатков; изучение многообразных сорбционно-десорбционных взаимодействий, в частности, компонентов ВОВ с кислотными функциями и почвой, биотестирование и др.

Большой фактический материал по моделированию почвенных процессов накоплен научными школами И.С. Кауричева и Ф.Р. Зайдельмана. Интерес представляют работы Г.В. Добровольского, Д.С. Орлова, Л.Н. Александровой, Т.В. Аристовской, А.Д. Фокина, И.М. Яшина, С. Bloomfield, F. Stevenson, M. Schnitzer и других авторов.

Моделирование сорбционных взаимодействий органических лигандов с гумусовыми соединениями почв ландшафтов тайги

Особенности метода экспериментального моделирования рассмотрим на примере изучения сорбции щавелевой кислоты из водного раствора образцами дерново-карбонатной выщелоченной среднесуглинистой почвы (стационар «Каргопольская сушь», Архангельская область).

В этой работе имеется ряд *этапов*:

1. оценка экологических функций низкомолекулярных органических кислот (НМОК);
2. изучение состава и свойства гумусовых веществ дерново-карбонатной почвы;
3. теоретическое освещение сорбционно-десорбционного взаимодействия (получение изотермы сорбции на основе данных кинетики);
4. исследование состава и свойств десорбированных (вытесненных) из почвы органических соединений по схеме W. Forsyth (1947) в модификации И.М. Яшина (1973, 1993) на основе, например, метода гель-хроматографии и ряда иных физико-химических методов.

Рассмотрим эти положения.

1 этап. Экологические функции НМОК. Органические кислоты играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов и процессах почвообразования в таежных ландшафтах. НМОК участвуют в образовании белков, жиров и углеводов, обуславливая взаимосвязь важнейших метаболических процессов в растениях. *Органические кислоты* – это производные сахаров. Они в виде полимеров входят в состав пектиновых веществ (полимер галактуроновой кислоты), камедей и слизей. Циклические органические кислоты (производные дитерпенов) являются основной составной частью *смол и бальзамов*, выделяемых хвойной древесной растительностью. *Многие биологически активные вещества фотосинтетической природы также относятся к органическим кислотам, например, витамины – аскорбиновая, никотиновая кислоты* и др., стимуляторы роста и развития – ауксины, гибберелловая кислота, гетероауксин (А.Л. Курсанов, 1978; П.М. Магомедов, 1985).

Внедрение в практику научных исследований современных методов анализа – бумажной и колоночной хроматографии (гелевой, адсорбционной и других), радиоактивных изотопов – способствовало повышению качества работ и уровня изысканий в познания экологических функций НМОК. Стало возможным разделять смеси органических кислот, определять концентрацию каждой из них, устанавливать химическую природу и механизм формирования (И.С. Кауричев с соавт., 1958, 1960, 1973; И.М. Яшин, 1973, 1993).

Исследования этих авторов показали, в частности, что усиленное продуцирование различных органических кислот в горизонтах A_0 и A_0A_1 подзолистых почв экосистем тайги обусловлено функционированием плесневых грибов при недостатке щелочно-земельных оснований и азота в растительном опаде, что благоприятствует *биогенному кислотообразованию* (И.М. Яшин, 2013). Среди НМОК, находящихся в *свободном состоянии* в почвенных растворах и лизиметрических водах (вместе с другими индивидуальными органическими веществами и фульвосоединениями), наиболее часто идентифицируются щавелевая, лимонная, фумаровая и янтарная кислоты, представляющие собой, как известно, анионные полидентатные хелатообразующие лиганды. НМОК являются донорами ионов гидроксония H_3O^+ , которые в условиях таежной зоны остаются практически не усреднёнными и поглощаются компонентами почвы. Наблюдается ступенчатое *протонирование лигандов*, что приводит к конкуренции между протонами и ионами металлов за лиганд (В.И. Савич, 1984). *«Причина возникновения почвенной кислотности – поглощение ионов водорода. Следствием этого поглощения, как результат последующего разрушения кислых почвенных алюмосиликатов, ... будет появление гидрозоль алюминия в почвенном растворе»* (С.Н. Алешин, 1952).

Основным источником НМОК в таежных биоценозах служат функционирующие высшие растения, кустарнички, мхи и лишайники. Известно, что в клеточном соке, например хвои ели и сосны, содержится много свободных органических кислот и их солей (рН 4,5...5,7). При дефиците ионов Ca^{2+} органические кислоты, мобилизуемые в раствор из растительного опада, не усредняются и в активной форме с потоком гравитационной влаги поступают в верхний генетический горизонт подзолистой почвы. Процесс мобилизации

компонентов ВОВ можно рассматривать как *адаптивную функцию живых организмов* в условиях таежной зоны (И.М. Яшин и И.С. Кауричев, 1989; И.М. Яшин, 1993).

Крайне мало сведений и о *продуктах взаимодействия НМОК с ГС почв*. В качестве объекта исследования выбрана щавелевая кислота, являющаяся типичным аналогом НМОК. Эта кислота относится к полидентатным лигандам, поскольку она образует с ионами металлов хелатные комплексные соединения (комплексобразователь связывается лигандом сразу в двух точках), которые, как правило, легко растворяются в воде и весьма устойчивы при миграции в почве. Выбор щавелевой кислоты обусловлен также необходимостью установления возможного эффекта «лиганд – лигандного взаимодействия» при ее сорбции дерново-карбонатной почвой.

Образцы дерново-карбонатной выщелоченной среднесуглинистой почвы отбирали в июле на стационаре «Каргопольская сушь» Архангельской области в смешанном лесу 2-го бонитета. При детальной почвенной съемке изучали почвенный покров, морфологию, гранулометрический состав и химические свойства почв стационара. Состав гумуса дерново-карбонатной почв, широко распространенных на древней в земледельческом отношении территории «Каргопольской суши», исследовали по методу Тюрина-Пономаревой. Содержание углерода ВОВ в растворах определяли по методу Тюрина (аликваты были предварительно упарены досуха на водяной бане). Компоненты ВОВ идентифицировали с помощью бумажной распределительной хроматографии и по соответствующим методикам. Сорбцию щавелевой кислоты почвой (гор. А₁) изучали в статике методом переменных концентраций (В.В. Рачинский, 1964, 1981).

Выявлена активная мобилизация в раствор интенсивно окрашенных гумусовых соединений. Определены не только количественные закономерности сорбции НМОК почвой, но и состав новообразованных гумусовых соединений.

2-й этап - изучение фракционно-группового состава гумусовых веществ почв. Дерново-карбонатные почвы имеют гуматно - фульватный состав гумуса, в котором, несмотря на преобладание гуминовых соединений, содержится значительное количество и фульвосоединений. (табл.4). Характерно, что и в лесной, и в старопахотной дерново-карбонатной почве группа гуминовых веществ в основном представлена фракциями органических веществ, предположительно связанными с кальцием и свободными (так называемыми бурыми) гуминовыми кислотами. Сравнение этой информации с аналогичной по подзолистой почве показывает, что в последней преобладает фракция свободных (бурых) гуминовых кислот. В составе гумуса по всему почвенному профилю доминируют фульвосоединения, в частности компоненты фракции 1а, которым свойственна тенденция к активной внутрипочвенной миграции. В старопахотной дерново-карбонатной почве гуминовые вещества преимущественно представлены фракцией, связанной с кальцием. Среди фульвосоединений преобладают компоненты 3-й фракции, в горизонте В_к заметна аккумуляция органических

веществ фракции 1а, наиболее химически активных и подвижных в почвах таежной зоны.

3-й этап - особенности взаимодействия водных растворов НМОК с почвой.

В опытах использовали 0,08 и 0,25-мольные водные растворы щавелевой кислоты (ч. д. а.). Соотношение реагирующих масс почвы и органической кислоты составляло

Табл. 4. Фракционно-групповой состав гумусовых соединений почв Каргопольского стационара (образцы отобраны в июле, И.М. Яшин, 1993)

Генетический горизонт и глубина отбора образцов, см	С _{орг} по Тю-рину %	С фракций гуминовых соединений, % С _{общ}				С фракций фульвосоединений, % С _{общ}					$\frac{C_{2c}}{C_{\phi C}}$	Свободные ГК, % сум-мы ГС	Гума-ты Са, % сум-мы ГС
		1	2	3	сум-ма	1а	1	2	3	сум-ма			
Лес смешанный разнотравный													
Разрез 30. Дерново-карбонатная выщелоченная среднесуглинистая на элювии известняков													
A ₁ 8...18	4,1	7,1	12,3	4,3	23,7	3,4	2,7	2,5	12,1	20,7	1,15	30,0	51,9
B _к 23...33	1,9	5,8	11,5	7,3	24,6	5,2	0,0	3,9	9,4	18,5	1,33	23,6	46,7
Лес – ельник-черничник-зеленомошник													
Разрез 1115. Сильноподзолистая легкосуглинистая на карбонатной морене													
A ₁ A ₂ 2...8	1,6	16,6	8,7	3,7	29,0	13,4	8,9	10,5	0,0	32,8	0,89	57,2	30,0
A ₂ 10...20	0,4	15,0	6,4	0,0	21,4	17,5	0,0	14,2	0,0	31,7	0,68	70,0	29,9
A ₂ 31...41	0,3	6,4	2,7	4,9	14,0	18,8	3,0	1,3	0,0	23,1	0,61	45,7	19,3
Пашня (старопахотный массив).													
Разрез 25. Дерново-карбонатная типичная среднесуглинистая на элювии известняков													
A _{лхк} 0...23	1,5	2,6	12,5	6,6	21,7	3,1	3,5	0,0	11,2	17,8	1,22	12,0	57,6
B _к 33...43	0,5	7,4	17,0	12,3	36,7	12,3	0,0	4,7	12,2	29,2	1,26	20,2	46,3

1:3, время взаимодействия – 5 суток (табл. 5). Новообразованные темно-бурые растворы ВОВ отфильтровывали на стеклянной воронке с двойным беззольным бумажным фильтром и определяли концентрацию углерода ВОВ (сумму веществ: Н₂С₂О₄, не сорбированную почвой, и часть органических соединений, мобилизованных в раствор). Специальные опыты по определению содержания органического углерода в водных растворах щавелевой кислоты показали, что последние перед упариванием необходимо нейтрализовать избытком раствора Са(ОН)₂. Но и в этом случае при выпаривании наблюдались потери Н₂С₂О₄ (до 12% исходной массы по углероду).

Следует отметить, что аминокислоты устойчивы к термодеструкции. Более того, анализ возможных путей абиогенного формирования аминокислот показывает, что при нагревании в стерильных условиях водных растворов, содержащих NH₃ и HCN, а в других вариантах опытов – смеси формальдегида и гидроксилamina, образуются разнообразные аминокислоты абиотическим путем (О.А. Мамченко, 1970).

Табл. 5. Статика сорбции щавелевой кислоты из водных растворов дерново-карбонатной почвой (И.М. Яшин, 1993)

Исходная концентрация Н ₂ С ₂ О ₄	Масса поч-вы, г	Объем Н ₂ С ₂ О ₄ , взятой для сорб-	рН растворов		Сорбция (по С) Н ₂ С ₂ О ₄ поч-вой	
			ис-	равно-	мг	%

моль/л		ции,	ход-	весных			
		мл	ных				
0,08	50,0	150,0	1,16	3,20	122,5	41,7	
0,25	50,0	150,0	1,02	2,58	702,9	71,8	

4-й этап - исследование состава и свойств десорбированных (вытесненных) из почвы органических соединений по схеме W. Forsyth (1947) в модификации И.М. Яшина.

Темно-бурые аммонийные элюаты ВОВ, полученные с активированного угля, упаривали досуха при температуре ~ 36°C, растворяли в дистиллированной воде и фракционировали через сутки на гелях G-10 и G-50. Установлено, что новообразованные ВОВ (десорбированные в раствор из почвы щавелевой кислотой) представлены в основном компонентами с низкой молекулярной массой ($MM < 700$), которые при фракционировании на геле G-10 образовывали 2 фракции. Преобладающая фракция активно удерживалась матрицей геля G-10 и элюировалась из его массы лишь щелочным раствором. Через 7 суток вновь повторяли фракционирование исходной фракции ВОВ, регенерировав гель-декстрана. В этом эксперименте аммиачная фракция новообразованных ВОВ на G-10 не分离илась

Табл. 6. Фракционирование новообразованной смеси $H_2C_2O_4$ + почвенные ВОВ на активированном угле в динамике (И.М. Яшин, 1993)

Исходная молярная концентрация $H_2C_2O_4$, моль/л	Введено в колонки углерода ВОВ, мг	Содержание в фильтрате, мг	Сорбция		Вытеснено, мг		pH фильтрата
			мг	%	90% водным раствором	2% водным аммиаком	
0,08	171,5	121,2	50,3	29,3	36,4	13,4	2,75
0,25	274,6	157,0	117,6	42,8	88,8	28,5	2,20

и вышла со свободным объемом, т.е. «вела себя» как органические вещества с молекулярной массой >700 , что, очевидно, обусловлено *эффектом ассоциирования* компонентов ВОВ в водных растворах при наличии в молекулярных структурах органических веществ ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} . Для проверки этого факта в растворах определяли концентрацию и формы железа (табл. 7). Установлено, что железо в растворах находится преимущественно в форме водорастворимых устойчивых органно-минеральных соединений.

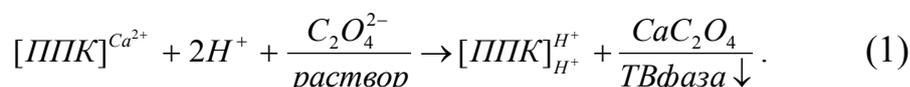
Своеобразие поведения железа в почвах таежной зоны обусловлено не только чрезвычайно активной трансформацией его групп и форм при взаимодействии с ВОВ в условиях периодического изменения режима увлажнения и фильтрации почвенных растворов, но и формированием многоядерных аквакомплексов типа $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ с последующей трансформацией в гидрозоль $Fe(OH)_3$. Аквакомплексы (аквакатионы) образуются, в частности, при протонировании гидроксокомплексов

Табл. 7. Содержание и формы железа в группах ВОВ, десорбированных из почвы водным раствором $H_2C_2O_4$ (И.М. Яшин, 1993)

Исходная молярная концентрация $H_2C_2O_4$, моль/л	Fe общее, мг/л			Прочно связанное Fe с компонентами ВОВ, %			В фильтрате при сорбции исходного раствора ВОВ углем, мг/л
	исходный р-р ВОВ из почвы	водо-ацетонный элюат с угля	аммиачный элюат с угля	исходный р - р ВОВ из почвы	водо-ацетонный элюат с угля	аммиачный элюат с угля	
0,08	3,1	0,8	2,0	63,3	53,3	58,8	нет
	4,9	1,5	3,4				
0,25	4,8	1,5	2,9	67,6	57,7	69,0	0,3
	7,1	2,6	4,2				

Примечание. Числитель – до разрушения, знаменатель – после разрушения ВОВ 30% H_2O_2 .

благодаря донорным свойствам воды: $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Эти соединения обладают ярко выраженными коллоидными и сорбционными свойствами как в отношении групп ВОВ, так и применительно к простым и сложным неорганическим ионам. В результате реакций сорбционного комплексообразования в системе $Fe(OH)_3 + ВОВ$ могут образовываться вторичные водорастворимые и нерастворимые железо-органические соединения. *Поведение железа в дерново-карбонатных почвах*, насыщенных щелочно-земельными основаниями, отличается своеобразием, что видно из реакции:



Эта реакция протекает активно, поскольку резко *сдвинута вправо* – в сторону формирования труднорастворимого оксалата кальция, выпадающего в осадок на почвенных частицах.

Таким образом, *абиогенное химическое влияние щавелевой кислоты* на гумусовые соединения почвы можно рассматривать с точки зрения реакций протонирования: вытеснение обменных ионов кальция ионами водорода из почвы при диссоциации $H_2C_2O_4$ и перевод Ca в осадок; сорбционное комплексообразование молекул и анионов щавелевой кислоты с ионами металлов (прежде всего с железом); а также лиганд - лигандного взаимодействие, сопровождающееся сорбцией части молекул $H_2C_2O_4$ и некоторой мобилизацией в растворимое состояние нативных гумусовых веществ из твердой фазы, преимущественно фульватного состава.

Не исключено, что подобная стабилизация коллоидов почвы в агрогенетическом плане может оказаться более эффективной и целесообразной по сравнению с аналогичной стабилизацией, вызванной ионами кальция, например, при известковании освоенных почв подзолистого типа.

С микробиологической точки зрения оксалат кальция – ценный источник углерода и энергии, которые крайне необходимы биоте в условиях таежной зоны. Поэтому не исключена быстрая биодеградация CaC_2O_4 и включение ионов Ca^{2+} в новые циклы биогеохимических реакций с образованием новых продуктов почвообразования.

Несмотря на низкие концентрации в почвенных растворах (по сравнению с содержанием гумусовых веществ), НМОК выполняют важные *биохимические и физиологические* функции: заметно снижают поверхностное натяжение растворов, улучшают смачиваемость гидрофобных соединений, в частности ГК, и активизируют биологические почвенные микропроцессы. Учитывая систематичность подобных реакций, их историческую длительность и участие ВОВ кислотной природы в почвообразовании, можно констатировать, что *рассмотренный абиогенный механизм трансформации химических соединений почвы под влиянием щавелевой кислоты является, по существу, деградацией молекул гумусовых веществ; не все компоненты ВОВ, следовательно, можно считать структурными фрагментами формирующихся гумусовых веществ. Концепция гумусообразования требуют дальнейшего обоснования и уточнения.*

На этом фоне процессы оподзоливания под кронами хвойной растительности развиваются в направлении *дегумификации* и мобилизации в растворимое состояние из твердой фазы различных ионов металлов, формировании химически активных металлорганических комплексов, и их интенсивного включения в биогеохимический круговорот. Так и реализуется здесь *процесс подзолообразования.*

8.3.2. Моделирование процессов биогенной миграции радиоизотопов ^{65}Zn и ^{109}Cd в вегетационном опыте²³

В отличие от математического и компьютерного моделирования при экспериментальном изучении тех или иных процессов накапливается информация о реальных почвенно-экологических явлениях в экосистемах. При этом используются различные методы исследований.

Для изучения, например, *сопряженных потоков миграции веществ* (биогенного и абиотического) применяют *методы сорбционных лизиметров и радиоактивных индикаторов* (И.М. Яшин с соавт., 2000). Рассмотрим их апробацию на примере вегетационного опыта при моделировании миграции радиоизотопов ^{65}Zn и ^{109}Cd в дерново-подзолистой супесчаной почве агроландшафта на фоне внесения извести и навоза крупного рогатого скота.

Характеристика образцов почвы и навоза, использованных в вегетационных сосудах, приведена в таблицах 8 и 9. Опыт проводился в вегетационном

²³ Раскатов А.В., Соколова С.А., Яшин И.М. Влияние применения навоза и известкования на миграцию (и поглощение) ^{65}Zn и ^{109}Cd в супесчаной дерново-подзолистой почве // Известия ТСХА. 1999. Вып. 3. С.84-98.

домике на экспериментальной базе ЦОС ВИУА «Барыбино» (юго-западная территория Подмосковья). В двухгодичном полевом опыте изучено влияние органических веществ частично гумифицированного навоза КРС и известкования на абиотический вынос с гравитационной влагой и биогенное поглощение фитомассой растений овса радиоактивных изотопов цинка и кадмия (с фоновым и повышенным уровнем ПДК) в супесчаной дерново-подзолистой почве (табл. 8). Повторность опыта 3-кратная.

Табл. 8. Некоторые химические параметры пахотного горизонта дерново-подзолистой супесчаной почвы, использованной в лизиметрах

pH H ₂ O	pH KCl	Степень насыщ. осно-вани-ями, %	C _{орг} , %	$\frac{C_{2K}}{C_{фк}}$	Ем-кость погл., мг-экв/100 г	ZnO мг/кг	Zn ²⁺ обм., мг/кг	CdO, мг/кг	Cd ²⁺ обм., мг/кг
5,8	4,8	30	0,8	0,71	6	40	10	0,5	0,05

- Атомно-абсорбционный метод определения цинка и кадмия: валовые формы в вытяжке с концентрированными соляной и азотной кислотами (1:1); обменные формы в вытяжке с ацетатно-аммонийным буфером (pH 4,8) с использованием стандартных растворов.

Семена овса высевали в почву на глубину 2 см. В вегетационных сосудах снизу вверх располагали дренаж – слой чистого битого стекла, влажные слои отмытого кварцевого песка и сорбентов (высокозольного активированного угля марки БАУ и оксида алюминия), затем слой почвы – гор. А₁ (табл. 9). В днищах жестких пластмассовых сосудов имелись отверстия для свободной инфильтрации гравитационных влаги (рис. 1). Влажность почвы поддерживали на уровне 60% ПВ.

Табл. 9. Характеристика органического удобрения

Навоз КРС, подстилочный полуперепревший	W, %	pH	Zn ²⁺ , мг/кг	Cd ²⁺ , мг/кг
	75	7,8	45	0,8

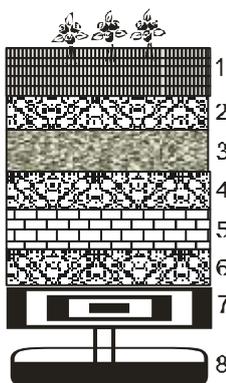


Рис. 1. Схема компоновки модифицированного сорбционного лизиметра (СЛ) с почвой и растениями овса в микрополевоом опыте: 1 – почва ¹⁰⁹Cd, ⁶⁶Zn, 7 см; 2, 4, 6 – кварцевый песок, 2 см; 3 – активированный уголь «БАУ», 1,5 см; 5 – Al₂O₃, 2,5 см; 7 – дренаж; 8 – приемник вод (И.М. Яшин с соавт., 1999).

Разработаны следующие варианты стационарного модельного опыта. *Серия А: фоновое содержание* ионов Zn²⁺ и Cd²⁺: 1а – контроль (почва без удобре-

ний и без мелиоранта); 2а – почва + навоз (из расчета 80 т/га); 3а – почва + порошок извести (CaCO_3 из расчета 3 т/га); 4а – почва + навоз + порошок извести. *Серия Б*: те же компоненты, что и в серии А, но в почву вносили тяжелые металлы (ТМ): содержание Zn^{2+} и Cd^{2+} на 1-м уровне ПДК (Zn^{2+} – 300 мг/кг, а Cd^{2+} – 3 мг/кг почвы), которые метились радиоактивными изотопами ^{65}Zn и ^{109}Cd .

Изотопно-меченые цинк и кадмий вносили путем добавления водных растворов их легкорастворимых солей в почву; полученная почвенная суспензия хорошо перешивалась и высушивалась. Затем почва компостировалась при влажности 60...70% от ППВ в течение трех недель. Для исследования поведения Zn и Cd в почве с их фоновым содержанием в верхний слой сосудов вводили индикаторные количества меченых элементов, которые не могли изменить исходное равновесное распределение различных форм цинка и кадмия. В вариантах опыта с повышенным содержанием в почве тяжелых металлов (ТМ) изотопы ^{65}Zn и ^{109}Cd добавляли с дополнительной массой носителя в виде легкорастворимых солей – хлоридов цинка и кадмия – из расчета 300 мг Zn^{2+} и 3 мг Cd^{2+} на 1 кг почвы. Использование двойной метки существенно сокращает объем выполняемых работ и увеличивает достоверность экспериментального моделирования.

Зеленую массу овса (5 растений на сосуд) выращивали до стадии цветения – молочной спелости. Потом надземную биомассу срезали, высушивали и определяли в ней общую и удельную радиоактивности. *Радиометрические измерения* проводились на кафедре радиологии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева на гамма-счетчике ЛКВ 1282 «Сотри Гамма». Данные по миграции Cd^{2+} пересчитывали с учетом эффекта самопоглощения изучения ^{109}Cd в образцах сорбентов.

После одно- и двухгодичных сроков наблюдений сосуды с почвой и сорбентами демонтировали. Сорбенты высушивали при температуре 35°C. ВОВ и продукты миграции из сорбентов экстрагировали 1М водным раствором NH_4OH . Аликвоты экстрактов после упаривания (до 1 мл) и удаления аммиака в последующем фракционировали на системе гелей Sephadex G-10 и G-50. *Размер колонки с Сефадексом G-10*: 1,6 · 20 см; элюент – вода; детектор – UVICORD; длина волны сканирования – 280 нм; линейная скорость потока 25 мл·ч⁻¹·см⁻¹. *Размер колонки с Сефадексом G-50* – 1,6·40 см, остальные параметры те же. Молекулярные массы ВОВ и наличие в них металлов диагностировали исходя из известных рекомендаций (А.И. Карпужин, 1984, 1986).

Результаты опытов показали, что одновременное присутствие в дерново-подзолистой супесчаной почве ионов ТМ на 1-м уровне ПДК (Zn – 300 мг/кг, Cd – 3 мг/кг) не оказывает негативного фитотоксичного влияния на развитие растений овса. Напротив, в варианте 2 (с одним навозом) отмечалось увеличение урожайности в 1,5...1,8 раза по сравнению с контролем.

Важным показателем *экотоксикологического состояния агроэкосистем*, проводимом при экологическом мониторинге, является концентрация поллютанта в растениеводческой продукции. Масштаб вовлечения Zn^{2+} и Cd^{2+} в биогенный поток зависит от мелиорации почв: известкование значительно

уменьшило накопление мобильных форм ТМ в вегетативной и генеративной частях растений; органические вещества навоза КРС с кислотными свойствами стимулировали мобилизацию из почвы ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в раствор и их поглощение корнями растений овса, в частности в 1-й год опыта. Источником дополнительного поступления металлов в растения также могут быть различные соединения цинка и кадмия, связанные с органическим веществом почвы и навоза, аэральные выпадения и необменные труднодоступные почвенные формы металлов.

На загрязненных ТМ и не известкованных почвах вклад цинка и кадмия, содержащихся в навозе, в общий фонд доступных форм ТМ был незначителен – 5...6%. Накопление металлов в растениях в этом случае будет зависеть от трансформации их малоподвижных соединений в почвах с участием процессов глее-, подзоло- и гумусообразования, а также от биохимических реакций, протекающих в самом растении (цикл Кребса, пентозофосфатный цикл).

Применение навоза на специально загрязненной тяжелыми металлами почве полевого опыта значительно увеличило биогенное накопление кадмия в надземной фитомассе. Для цинка наблюдалась обратная корреляция. Это явление связано с более высокой подвижностью и интенсивной биогенной аккумуляцией кадмия. На наш взгляд, активная мобилизация в почвенный раствор ионов цинка низкомолекулярными фракциями органических веществ навоза, тормозилась вследствие антагонизма ионами кальция, в частности, при поступлении в растения овса.

Совместное внесение извести и навоза (вариант 4) снизило опасные концентрации ТМ в растениях в 2...4 раза по сравнению с контролем. Для Cd^{2+} они остались на уровне ПДК. В отношении Zn^{2+} зеленая масса овса оказалась экологически безопасной и пригодной для скармливания животным. Молочные продукты в этом случае будут высокого качества.

В специальных лабораторных модельных экспериментах с дерново-подзолистой супесчаной почвой, содержащей Zn^{2+} в пределах 1-го уровня ПДК, установлена активная мобилизация ионов цинка органическими лигандами, находящимися в водной вытяжке из навоза. Коэффициент мобилизации составил 6% от исходной радиоактивности ^{65}Zn , внесенного в почву. Низкомолекулярные фракции ВОВ полуперепревшего навоза КРС были более эффективными экстрагентами в отношении ионов Cd^{2+} . Однако при действии более высокомолекулярной (коллоидно-дисперсной) фракции навоза концентрация кадмия в растворе значительно и достоверно снижалась. Наблюдается двойственное влияние органических веществ навоза на поведение в почве цинка и кадмия. С одной стороны, обогащение почвенного раствора органическими лигандами навоза (и из иных источников: опада растений, гумуса почвы) увеличивает подвижность металлов благодаря формированию мобильных металлорганических комплексов (Карпухин А.И., Яшин И.М., Черников, В.А., 1993), а с другой – уменьшает содержание кадмия и цинка в растворе за счет их осадкообразования с высокомолекулярными компонентами органических веществ.

Низкомолекулярные органические вещества навоза влияют не только на поступление ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в растения, но и на характер их *абиогенной миграции* в почве. Эти процессы изучались комплексно: с помощью метода сорбционных лизиметров и гель-хроматографии. Установлено, что *миграционные формы ВОВ* и мобильные фракции гумусовых веществ слабо поглощаются супесчаной почвой. Однако они количественно сорбируются *целевыми поглотителями* – активированным углем и Al_2O_3 в сорбционных лизиметрах (сосудах). Четких и достоверных различий по составу мобильных фракций ВОВ между вариантами опыта не выявлено. Наиболее существенные отличия молекулярно-массового состава ВОВ наблюдались между 1-м и 2-м сроками десорбции ВОВ с активированного угля. Заметное возрастание величин молекулярных масс (ММ) фракций ВОВ во второй год опыта связано с сорбционно-каталитическим эффектом при участии мобилизованных в раствор ионов металлов. Например, ионы Fe^{3+} могут мобилизоваться в раствор из твердой фазы почвы, гидрогелей гидроксида железа, высокозольного угля (сорбента) и в слабощелочном интервале рН способствовать увеличению ММ фракций ВОВ за счет появления ассоциатов молекул. Подобный эффект наблюдался в рассматриваемом опыте при использовании *высокозольного активированного угля марки «БАУ»*. Таким образом, образование во 2-й год полевого опыта гетерогенных фракций ВОВ с более высокими величинами ММ - 6500, 7800 и 9200 дальтон (или атомных единиц массы – а.е.м.), в сравнении с 1-м годом, связано не с их водной миграцией в слое почвы вегетационных сосудов, а с формированием в зоне сорбции – на активированном угле, вследствие комплексообразования.

С помощью *системной гель-хроматографии* нами были также изучены миграционные формы ионов ТМ - ^{65}Zn и ^{109}Cd , которые регистрировали в колонках с гелем G-10 и G-50 радиометрически. Установлено, что эти ионы мигрируют в супесчаной почве в различных формах, в том числе и в виде *устойчивых водорастворимых металлорганических комплексов*, на долю которых (по вариантам опыта) приходится: для ^{65}Zn – 28...53% и ^{109}Cd – 37...77% от исходной радиоактивности проб. При фракционировании ВОВ и их производных на геле Сефадекса G-10 ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} выходят из хроматографической колонки со свободным объемом V_0 – пиком углерода фракций ВОВ, которые затем хроматографировали на геле Сефадекса G-50.

В заключение отметим, что экспериментальное и математическое моделирование позволяют более полно охарактеризовать структурно-функциональную организацию веществ в ландшафтах. Появляется возможность прогноза развития экологической ситуации и оценки безопасности ландшафтов.

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите экологические функции НМОК в ландшафтах тайги.
2. Назовите этапы лабораторного экспериментального моделирования.

3. В чем причина возникновения почвенной (химической) и экологической кислотности? Какая взаимосвязь имеется между ними?
4. Что такое «математическое моделирование»?
5. Перечислите основные виды моделей.
6. Каким математическим выражением описывается процесс мобилизации ВОВ в раствор из растительного опада?
7. Назовите этапы математического моделирования.
8. Кратко охарактеризуйте фракционно-групповой состав гумуса дерново-карбонатной почвы Архангельской области.
9. Объясните особенности ионно-молекулярного взаимодействия водного раствора щавелевой кислоты с образцом дерново-карбонатной почвы.
10. Что такое «общая кислотность» таежной экосистемы?
11. В чем особенность «антропогенной кислотности»?
12. Охарактеризуйте взаимосвязь почвенной (химической) и экологической кислотности в таежной экосистеме. Какими методами можно их изучить?
13. Каким математическим уравнением описывается процесс мобилизации ВОВ из растительного опада в раствор?
14. Как проверить экспоненциальное уравнение на соответствие результатам опыта?
15. Что происходит в экосистеме, если коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ ВОВ < коэффициента минерализации $k_{\text{мин}}$ ВОВ?
16. В уравнении экспоненты, что означает коэффициент k ?

Заключение

Настоящее учебное пособие по курсу МЭИ посвящено не только экспериментальной оценке процессов сорбции-десорбции веществ (в т.ч. и экотоксикантов) целевыми сорбентами Al_2O_3 для хроматографии, ионообменными смолами, активированным углём и т.д.), но и практическому применению полученных сведений при комплексном анализе конкретной экологической ситуации в почвах и агроландшафтах, в частности с помощью метода сорбционных лизиметров и хроматографии. Эти методы широко используются при региональном мониторинге агроэкосистем.

Заметное внимание в разделе «сорбенты — один из факторов качества жизни и экологической безопасности биосферы» отводится современной оценке загрязнения почв, деградации ГС и методам их комплексного изучения. Отмечается, в частности, что наряду с экспериментальным моделированием студенты должны овладеть навыками и математического моделирования процессов миграции и трансформации веществ в почвах, а также решать специальные экологические задачи.

Как известно, миграция веществ в экосистемах диагностируется в виде двух основных потоков: биогенного и абиотического (водного). Последний играет уникальную роль во внутрпочвенном и поверхностном (эрозионном) переносе различных мобильных групп веществ, обуславливая развитие

и деградацию почвенно-геохимических барьеров и связанные с ними гидрохимические свойства и качество природных вод. Особенно неблагоприятная экологическая ситуация в этом отношении отмечается специалистами вокруг крупных городов, промышленных центров, полигонов, аэродромов, карьеров и свалок. Здесь необходим эколого-геохимический мониторинг мигрантов, организованный в сети стационарных площадок, например с сорбционными лизиметрами по целевым научным программам (грантам). Использование сорбентов в лизиметрических устройствах позволяет изучить указанные вопросы наиболее эффективно и комплексно.

Известное внимание в настоящей книге уделено оценке физико-химических барьеров миграции с количественных позиций. Показано, как для этих целей может быть использован метод сорбционных лизиметров. Обращается внимание студентов на особенности поведения и растворимость токсичных веществ в почвах и ландшафтах.

Подчеркивается, например, что при оценке степени растворимости веществ в почвах и природных водах некоторые специалисты опираются на общие положения химии. В принципе, это правильно, но такой информации уже явно недостаточно. При моделировании и прямом изучении миграционных процессов в полевой обстановке необходимо использовать не столько индивидуальные показатели химического элемента (его порядковый номер, атомную массу, массовые числа его изотопов), сколько новые специальные геохимические параметры — Кларки элементов, степень подвижности (коэффициент мобилизации $k_{\text{моб}}$ из твёрдой фазы в раствор, коэффициент миграции $k_{\text{миг}}$), способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные потенциалы различных валентных состояний химического элемента, устойчивость их к осаждению различными лигандами, токсичность, биогенность и коэффициент биогенного накопления, например, ионов тяжелых металлов биотой. Указанные параметры должны учитываться при оценке химического загрязнения экосистем. Хотя в настоящее время применяется и утвержден санитарно-гигиенический показатель ПДК. Каким образом он рассчитан и обоснован, пока неясно. *Но рекомендован для всех типов почв и ландшафтов России, как будто бы все они находятся в одинаковых биоклиматических условиях.* Второй методологический просчет подобного подхода связан с некорректной ориентацией ПДК на популяцию людей. Если такой подход будет действовать и дальше, то со временем будут уничтожены многие биогенные барьеры, стоящие на защите людей. Именно простые группы организмов и животные перехватывают патогенные микроорганизмы и охраняют человечество. Лишившись подобной поддержки, люди будут испытывать воздействие патогенов напрямую, без промежуточных биогенных барьеров. Эпидемии и болезни заметно активизируются. Отпадут сами собой и некоторые важные вопросы: «Кто хозяин на Земле; кто является самой мощной движущей силой изменения Биосферы?»

Издавая настоящее учебное пособие, авторы не ставили задачу полного освещения практикума по курсу МЭИ, включающего дешифрирование аэрофотоснимков; составление фрагмента экологической карты в крупном

масштабе М 1: 10 000; эти задания есть в «Рабочей тетради» по МЭИ. Наша цель — привлечь внимание студентов и тех специалистов, которые занимаются изучением фундаментальных вопросов почвоведения и экологии, исследуют динамику свойств почв, пытаются проникнуть в сложные физико-химические явления (в частности, сорбционные явления, диффузию и миграцию веществ). При решении подобных вопросов приходится сталкиваться с большими трудностями, поскольку почва является «самостоятельным естественно-историческим природным телом», но в то же время почва — это незаменимый компонент экосистемы и её *«конечный» продукт*.

Авторы благодарят официального рецензента - профессора Савича В.И. за обстоятельный анализ рукописи и ценные замечания, а также аспиранта Яшину М.И. за компьютерный набор книги.

Отзывы и пожелания можно присылать по адресу: ivan.yashin2012@gmail.com; тел. раб - 8(495)-976-45-60 – проф. И.М. Яшину кафедра экологии РГАУ — МСХА им. К.А. Тимирязева.

Библиография

1. Александрова Л.С., Гапон Т.Б., Лурье А.А., Чмутов К.В. О механизме адсорбционно-комплексобразовательного поглощения // В сб.: «Теория ионного обмена и хроматографии» М.: Изд-во Наука. 1968. С.231-237.
2. Алексеев Л.С. Контроль качества воды. М.: ИНФРА, 2004. 154 с.
3. Биосфера: загрязнение, деградация, охрана. Краткий толковый словарь. Под ред. Д.С. Орлова и др. М.: Изд-во Высш. шк. 2003. 125 с.
4. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. и др. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения // Известия ТСХА, 1992. № 3. С.157-170.
5. Войтеховский Ю.Л. Инженерная экология: особенности применения модельных ковариограмм при геостатистическом оценивании загрязненных территорий // Ж. Инженерная экология. 2000. № 2. — С.10-16.
6. Вылькович Р.В., Сотсков Ю.П., Онищенко Т.Л., Морозова Л.Н. Методические рекомендации по комплексной оценке воздействия на окружающую среду (ландшафты) военных объектов // В сб. ВИНТИ «Экологическая экспертиза». 1998. Вып.1. С.34.
7. Генералова В.А. Определение содержания фульвокислот в природных водах: Автореф. дис. ... к.х.н. Новочеркасск. 1964. 30 с.
8. Гофаров М.Ю. Применение ГИС-технологий для определения устойчивости ландшафтов Беломорско-Кулойского плато к экзогенным процессам. Труды Междунар. конференции «Экология северных территорий России»... Архангельск: РАН и Инт. эколог. проблем Севера. 2002. С.20-24.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306 с.
10. Дятловицкая Ф.Г., Мактаз Э.Д. Раздельное определение летучих фенолов в воде при помощи хроматографии в тонком слое // ж. Гигиена и санитария 1965. № 6. С.60-64.
11. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.-СПб.: Гидрометеиздат. 1979-2000. 132 с.
12. Израэль Ю.А., Черногаева Г.М. Состояние природой среды в Российской Федерации в конце 20-го века по данным полувекового мониторинга // В кн.: Состояние и комплексный мониторинг природной среды и климата (пределы изменений). М.: Наука. 2001. С.10-17.
13. Карпухин А.И. Комплексные соединения органических веществ почв с ионами металлов. Автореф. докт. дисс. МГУ. 1986.
14. Карпухин А.И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях. М.: Изд-во МСХА. 1984. 68 с.

15. Кауричев И.С., Яшин И.М., Черников В.А. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях. М.: Изд-во МСХА. 1996. 143 с.
16. Киселев Г.П., Баженов А.В., Малов А.И., Зыков С.Б. Характеристика радиоактивности почв и донных отложений бассейна реки Северной Двины // В сб. Экология Северной Двины. Архангельск: ГКООС. 1998. С.120-126.
17. Комаров В.М. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.
18. Кузнецов П.И. Гигиеническое обоснование предельно допустимой концентрации (ПДК) фурфурола в водоемах // ж. Гигиена и санитария. 1967. № 5. С.7-11.
19. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Ж. Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С.735-747.
20. Логачёв В.А. Возможные дозы облучения населения на территории Российской Федерации вследствие проведения ядерных испытаний на Северном полигоне // В сб. Новая Земля: природа, радиология, история, археология, культура (культурное наследие) // Труды Морской Арктической комплексной экспедиции (под ред. П.В. Боярского). М. 1998. Кн. 2., Ч.1. С.240-258.
21. Локшин Э.П. с соавт. Новая технология очистки жидких радиоактивных отходов. Тр. Межд. конф. «Экология северных территорий России»... Архангельск: РАН и Ин-т эколог. проблем Севера. 2002. С.176-180.
22. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М.: Изд-во Химия. 1978. 440 с.
23. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М. 1971. 368 с.
24. Малов А.И. Тяжёлые металлы в донных отложениях и почвах юго-восточного Беломорья // В сб. Экология Северной Двины. Архангельск: ГК по охране окруж. среды. 1998. С.111-120.
25. Математические модели контроля загрязнения вод / Под ред. Джеймса. — М.: Мир. 1981. 472 с.
26. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод / Под ред. А.В. Караушева. — Л.: ГГИ. 1987. 285 с.
27. Миняев А.П., Сидоров П.И., Совершаева С.Л. Ракетно-космическая деятельность и здоровье населения // Экология человека. 1997. № 3. С.13-16.
28. Муромцева Г.В., Ольшанова К.М. О влиянии свойств раствора на сорбцию неорганических ионов анионитами. // В сб.: «Теория ионного обмена и хроматографии». М.: Изд-во Наука. 1968. С.62-67.
29. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 176 с.
30. Кваша Н.И. и др. Оценка влияния радиоактивных отходов атомного флота на радиационную обстановку в территориальных водах России.

Тр. Межд. конференции «Экология северных территорий России»... Архангельск: РАН и Ин-т эколог. проблем Севера. 2002. С.145-149.

31. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова Думка. 1982. 216 с.

32. Немцова Л.И., Кишканова Т.С., Семёнов А.Д. Раздельное определение низкомолекулярных карбоновых кислот в природных водах методом газо-жидкостной хроматографии // ж. Гидрохим. материалы, 1966. Т.41. С.121-141.

33. Никитин Е.Д. О восходящей миграции некоторых соединений в подзолистых почвах // Научные докл. высш. шк. Биол. науки. 1979. № 10. С.83-86.

34. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Н.М. Практикум по хроматографическому анализу. М.: Изд-во «Высшая школа». 1970. 312 с.

35. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). М.: Изд-во «Техносфера». 2003. Т.1. 416 с; т.2. 288 с.

36. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высш. шк. 1975. 342 с.

37. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель — 2000. 1999. 768 с.

38. Погребницкий Ю.Е. Геодинамика — ландшафт — экология (постановка вопроса) // В сб. Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. СПб.: 1999. Т.2. С.300-309.

39. Полинг Л., Полинг П. Вода и растворы. В кн.: Химия. Пер. с англ. М.: Изд-во Мир. 1978. С.241-274.

40. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами (методич. рекомендации). М.: Минприроды. 1993. 38 с.

41. Пуканов С.И., Оленичева А.В. Государственный мониторинг загрязнения поверхностных вод в бассейне Северной Двины // В сб. Экология Северной Двины. Архангельск: ГКООС. 1998. С.80-85.

42. Раскатов А.В., Соколова С.А., Яшин И.М. Влияние применения навоза (и известкования) на миграцию и поглощение Zn и Cd в супесчаной дерново-подзолистой почве // Известия ТСХА. 1999. Вып.3. С.84-98.

43. Рачинский В.В. Исследования в области теоретической и прикладной хроматографии // В сб. «Успехи хроматографии». (К 100-летию со дня рождения М.С.Цвета — основателя хроматографии). М.: Изд-во Наука. 1972. С.80-90.

44. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Современное состояние методики количественного определения нефтепродуктов в поверхностных водах. В кн.: Методы анализа природных и сточных вод. М.: Изд-во АН СССР. 1976. С.47-55.

45. Сивинцев Ю.В. Воздействие Новоземельного ядерного полигона на окружающую среду (ландшафты). Тр. Межд. конф. «Экология северных территорий России»... Архангельск: РАН и Ин-т эколог. проблем Севера. 2002. С.207-211.

46. Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематизированном анализе органических веществ природных вод // ж. Аналитической химии. 1974. Т.29. Вып. 8. С.1626-1632.
47. Страдомская А.Г., Гончарова И.А. Раздельное определение масляной, пропионовой и уксусной кислот в природных водах методом распределительной хроматографии на силикагеле // ж. Гидрохимические материалы. 1965. Т. 39. С.169-174.
48. Стрнад Вл. Комплексообразование Cu, Zn, Pb и Cd с фульвокислотами природных вод. Автореф. канд. Диссертации. М. Ин-т ГЕОХИ им. В.И. Вернадского. 1984. 16 с.
49. Фокин А.Д., Карпухин А.И. Исследование состава комплексных соединений фульвокислот с железом // Известия ТСХА. 1972. Вып.1. С.132-136.
50. Цветков В.Я. Геоинформационные системы и технологии. М.: Финансы и статистика. 1998. 288 с.
51. Черников В.А., Попов В.Г., Мосина Л.В. Определение экотоксикантов в воде, воздухе, почве, растениях и продукции растениеводства. Метод. Указания. М.: МСХА. 1995. 89 с.
52. Шеин Е.В., Початкова Т.И., Умаров А.Б. Почвенно-экологические исследования на станции изолированных лизиметров Московского университета // Почвоведение. 1994. № 11. С.112-117.
53. Шишов Л.Л., Кауричев И.С., Большаков В.А., Муромцев Н.А., Яшин И.М., Орлова Л.П. Лизиметры в почвенных исследованиях. М.: РАСХН. 1998. 264 с.
54. Шуберт М. Биоиндикация загрязнения наземных экосистем. М.: Мир. 1988. 350 с.
55. Экология Северной Двины. Архангельск. Изд. дом «ЭЛПА». 1999. – 228 с.
56. Экологические функции литосферы (Под ред. В.Т. Трофимова). М.: МГУ. 2000. 432 с.
57. Юфит С.С. Типичные ошибки авторов проектов мусоросжигающих заводов в России. В кн. Яды вокруг нас: вызов человечеству. М.: Классик Стиль. 2002. С.204-224.
58. Яшин И.М. Водорастворимые органические вещества почв таёжной зоны и их экологические функции. Диссертация доктора биол. наук. М.: МСХА. 1993. - 732 с.
59. Яшин И.М. Методология и опыт исследования органических веществ лизиметрических (и природных) вод таёжных ландшафтов // В кн.: Материалы Международного симпозиума «Методы исследования органического вещества почв». Владимир: РАСХН. 2005. С.481-487.
60. Яшин И.М. Сорбция и десорбция органических веществ почвы активированным углем и «безводной» окисью алюминия // Известия ТСХА. 1972. Вып.6. С.123-129.

61. Яшин И.М., Карпухин А.И., Платонов И.Г., Черников В.А. Ста- тика сорбции водных растворов фульвокислот доломитизированным из- вестняком // Известия ТСХА. 1991. Вып.4. С.17-31.
62. Яшин И.М., Пузырев С.В., Мухин Е.В. Основы ландшафтоведе- ния (эколого-геохимические аспекты). М.: МСХА. 2004. - 212 с.
63. Яшин И.М., Раскатов В.А., Шишов Л.Л. Миграция химических элементов в почвенном покрове. М.: МСХА. 2003. - 316 с.
64. Яшин И.М., Шишов Л.Л. От познания свойств и функций гумусо- вых соединений к экологической концепции гумусообразования // В кн. До- клады Международного симпозиума «Сохраним планету Земля». С.- Петербург. ДОП. Центральный Музей почвоведения им. В.В. Докучаева. 2004. С.481-484.
65. Яшин И.М., Шишов Л.Л., Раскатов В.А. Почвенно-экологические исследования в ландшафтах. М.: МСХА. 2000. - 560 с.
66. Яшин И.М., Карпачевский Л.О. Экогеохимия ландшафтов. Учеб- ное пособие. М.: РГАУ-МСХА. 2010. – 224 с.
67. Яшин И.М., Постников Д.А., Таллер Е.Б. Экологическое состоя- ние и генезис почв учхоза «Дружба» Ярославской области / Доклады ТСХА. 2011. Часть 1. – С. 335-339.
68. Яшин И.М., Кашанский, Петухова А.А., Когут Л.П. Ландшафтно- геохимическая диагностика почв Европейского Севера России. Моногра- фия. М.: РГАУ-МСХА. 2012. – 158 с.
69. Яшин И.М., Васенев И.И., Ворников Д.В., Петухова А.А. Эколо- гическое состояние и деградация черноземов Приволжской возвышенности (на примере учхоза «Муммовское» Саратовской области)/ Известия ТСХА. 2012. Вып.1. – С 41-52.
70. Яшин И.М., Васенев И.И., Рикардо Валентини, Черников В.А. Методические указания по диагностике органического углерода, азота, нефтепродуктов и состава гумусовых веществ почв. М.: РГАУ-МСХА. 2012. – 131 с.
71. Soil Science: Methods and Applications / David L. Rowell. Departa- ment of Soil Science, University of Reading, 1998, 486 p.
72. Stahr K., Kandeler E., Herrmann L., Streck T. Bodenkunde und Standortlehre (Grundwissen Bachelor). Verlag Eugen Ulmer Stuttgart, 2008. 318 s.
73. Stevenson, F.J. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. John Wiley, New York, 1982.

Учебное пособие

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО МЕТОДАМ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Иван Михайлович Яшин
Иван Иванович Васенев
Вячеслав Андреевич Раскатов**

Компьютерный набор Яшина М.И.
Отпечатано с готового оригинал-макета в авторской редакции.

Подписано в печать 27.02.2014	Формат 60-84 1/16	Гарнитура «Таймс»
Бумага офсетная	Печать офсетная	Усл. п.л. 10,6
Усл. кр.-отг.	Тираж 500 экз.	Изд. № 11.
		Заказ №
